



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

13 JUL 2004

REC'D 17 AUG 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03102718.8

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03102718.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 08.09.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4002 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

O-Koordinierte Metallchelate und ihre Verwendung in optischen Aufzeichnungsmedien  
mit hoher Speicherkapazität

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

G11B7/24

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

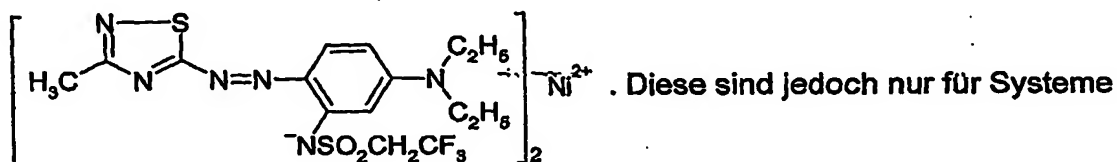
AT BE CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL PT  
RO SE SI SK TR BG LI

O-Koordinierte Metallchelate und ihre Verwendung in optischen Aufzeichnungsmedien mit hoher Speicherkapazität

Die Erfindung betrifft neue optische Aufzeichnungsmedien, welche bestimmte, teilweise neue Diketonenamine oder deren Metallchelate enthalten und eine

- 5 ausgezeichnete Aufnahme- und Wiedergabequalität insbesondere bei einer Wellenlänge von 350-500 nm aufweisen. Aufnahme- und Wiedergabe können sehr vorteilhaft bei der gleichen Wellenlänge stattfinden, und die erreichbare Speicherdichte ist deutlich höher, als bei bekannten Materialien. Die erfindungsgemässen Materialien sind zudem vor und nach der Aufzeichnung sehr gut
- 10 lagerfähig, auch unter harschen Bedingungen wie Exposition zu Sonnen- oder Fluoreszenzröhrenlicht, Hitze und/oder hohe Feuchtigkeit. Sie lassen sich überdies mit üblichen Beschichtungsverfahren, wie Aufschleudern, einfach und gut reproduzierbar herstellen.

- US-6,225,023 offenbart optische Aufzeichnungsmedien enthaltend N-koordinierte
- 15 Metallchelate von heterozyklischen Azoverbindungen, beispielsweise



geeignet, wo die Aufzeichnung und die Wiedergabe mit Laserstrahlung einer Wellenlänge von weit oberhalb 500 nm stattfinden, beispielsweise 635 nm.

- Daher genügen bisherige optische Aufzeichnungsmaterialien hohen Anforderungen
- 20 nur teilweise, beziehungsweise nicht allen Anforderungen gleichzeitig in voll befriedigendem Mass. Insbesondere wird eine nicht voll befriedigende Datendichte erreicht (DVD±R).

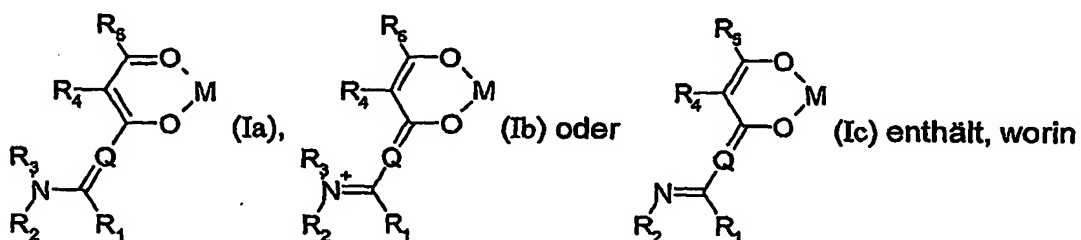
- Polyhedron Vol. 9 No. 17, Seiten 2061-2069 (1990) offenbart die Komplexierung von Kupfer(II) mit 4-Methyl-3-[3-dimethylaminoacryloyl]-2H-pyran-2-on. Die
- 25 langwelligste Absorptionsbande der Mischchelathydrate mit 2,2'-Bipyridin und

1,10-Phenanthrolin liegen im Feststoff bei 398 nm, beziehungsweise 400 nm. Wegen Instabilität in Lösung gelang es nicht, den Einfluss der Komplexierung auf die Struktur zu erleuchten. Es gelang auch nicht, einen 1 : 2 Metall/Chelatkomplex herzustellen. Zudem sind keine technischen Anwendungen angegeben.

- 5 Ziel der Erfindung ist ein optisches Aufzeichnungsmedium mit hoher Informationsdichte und hoher Datensicherheit. Dieses Aufzeichnungsmedium sollte robust, beständig und einfach zu gebrauchen sein. Darüber hinaus sollte es als Massenprodukt billig herstellbar sein, möglichst kleine und billige Geräte erfordern sowie möglichst wenig umweltbedenkliche Stoffe wie flüchtige giftige Metalle enthalten
- 10 oder zumindest eine einfache Entsorgung dieser umweltbedenklicher Stoffe ermöglichen.

Die Erfindung betrifft daher ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine reflektierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung

15 der Formel



- M Wasserstoff oder bevorzugt ein Übergangsmetall ist, welches zusätzlich mit einem oder mehreren weiteren Liganden koordiniert sein kann und/oder gegebenenfalls zum Ausgleich einer überschüssigen Ladung mit einem oder mehreren weiteren Ionen innerhalb oder ausserhalb der Koordinationssphäre eine elektrostatische Wechselwirkung haben kann, jedoch M in Formel (Ib) oder (Ic) nicht Wasserstoff,
- 20

Q für C-H, N oder C-R<sub>6</sub> steht, wobei die Stereochemie der C=Q Doppelbindung sowohl E als auch Z sein kann,

$R_1$  Wasserstoff,  $OR_7$ ,  $SR_7$ ,  $NHR_7$ ,  $NR_7R_8$ ,  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_5-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$ ,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,  
5  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_5-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$ ,

$R_4$  Cyano,  $COR_9$ ,  $COOR_7$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_7$ ,  $CONR_7R_8$ ,  $C_2-C_{12}-Alk-1-enyl$ ,  $C_3-C_{12}-Cycloalk-1-enyl$ ,  $C_2-C_{12}-Alk-1-ynyl$ ,  $C_2-C_6Heterocycloalkyl$ ,  $C_3-C_6Heterocycloalkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$ ,

10  $R_5$  Cyano,  $COR_7$ ,  $COOR_7$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_7$ ,  $CONR_7R_8$ ,  $OR_7$ ,  $SR_7$ ,  $NHR_8$ ,  $NR_8R_9$ ,  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_5-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$ ,

$R_6$  und  $R_7$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_5-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  
15  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$  bedeuten,

wobei  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_6$ ,  $R_2$  und  $R_3$ ,  $R_2$  und  $R_7$ ,  $R_3$  und  $R_6$ ,  $R_4$  und  $R_5$ ,  $R_4$  und  $R_6$ ,  $R_4$  und  $R_7$  und/oder  $R_7$  und  $R_8$  paarweise so miteinander gebunden sein können, dass 1, 2, 3 oder 4 carbozyklische oder N, O und/oder S-heterozyklische Ringe gebildet werden, wobei jeder davon, gegebenenfalls unabhängig von den  
20 anderen, gegebenenfalls mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring, und/oder mehrere N, O und/oder S-heterozyklische Ringe miteinander kondensiert sein können, und

jedes N in einem N-heterozyklischen Ring unsubstituiert oder durch  $R_9$  substituiert sein kann; jedes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl (je gegebenenfalls als Teil nicht  
25 aromatischer Ringe), Cycloalkyl oder Cycloalkylen, und gegebenenfalls mehrere Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl und/oder Cycloalkylen unabhängig voneinander, unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch  $R_{10}$  substituiert sein kann; und jedes

Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Arylen, Heteroarylen oder Aralkylen, oder gegebenenfalls mehrere Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Arylen, Heteroarylen und/oder Aralkylen unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch  $R_{11}$  ein- oder mehrfach substituiert sein kann; wobei

5  $R_9$  für  $R_7$ ,  $COR_7$ ,  $COOR_7$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_7$  oder  $CONR_7R_8$ ;

$R_{10}$  für Halogen, OH,  $NH_2$ ,  $NHR_{12}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $NHNH_2$ ,  $NHNHR_{12}$ ,  $NHNR_{12}R_{13}$ ,  $NR_{14}NH_2$ ,  $NR_{14}NHR_{12}$ ,  $NR_{14}NR_{12}R_{13}$ ,  $NHOH$ ,  $NHOR_{12}$ ,  $NR_{14}OH$ ,  $NR_{14}OR_{12}$ ,  $O-R_{12}$ ,  $O-CO-R_{12}$ ,  $S-R_{12}$ ,  $CO-R_{12}$ , Oxo, Thiono,  $=N-R_{12}$ ,  $=N-OH$ ,  $=N-O'$ ,  $=N-OR_{12}$ ,  $=N-NH_2$ ,  $=N-NHR_{12}$ ,  $=N-NR_{12}R_{13}$ , CN, COOH,  $CONH_2$ ,  $COOR_{12}$ ,  $CONHR_{12}$ ,  $CONR_{12}R_{13}$ ,

10  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR_{12}$ ,  $SO_2NR_{12}R_{13}$ ,  $SO_2R_{12}$ ,  $SO_3R_{12}$  oder  $PO(OR_{12})(OR_{13})$  steht;

$R_{11}$  für Halogen,  $NO_2$ , CN,  $NH_2$ , SH, OH, CHO,  $R_{15}$ ,  $OR_{15}$ ,  $SR_{15}$ ,  $C(R_{16})=CR_{17}R_{18}$ ,  $O-CO-R_{19}$ ,  $NHR_{19}$ ,  $NR_{19}R_{20}$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_{19}$ ,  $CONR_{19}R_{20}$ ,  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR_{19}$ ,  $SO_2NR_{19}R_{20}$ ,  $SO_2R_{19}$ , COOH,  $COOR_{19}$ ,  $OCOOR_{19}$ ,  $NHCOR_{19}$ ,  $NR_{19}COR_{21}$ ,  $NHCOOR_{19}$ ,  $NR_{19}COOR_{21}$ ,  $P(=O)OR_{19}OR_{21}$ ,  $P(=O)R_{19}OR_{21}$ ,  $P(=O)R_{19}R_{21}$  oder

15 unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten  $R_{10}$  substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyl,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkylthio,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkenylthio,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenylthio,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkoxy,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkenyloxy oder  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyloxy steht;

20  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyl,  $C_6$ - $C_{14}$ Aryl,  $C_4$ - $C_{12}$ Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{18}$ Aralkyl oder  $C_5$ - $C_{18}$ Heteroaralkyl stehen; oder

$R_{12}$  und  $R_{13}$  zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit  $C_1$ - $C_4$ Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder

25 Morpholin stehen;

$R_{15}$  für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten  $R_{22}$  substituiertes  $C_6$ - $C_{14}$ Aryl,  $C_4$ - $C_{12}$ Heteroaryl,

**C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>Aralkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>Heteroaralkyl steht;**

**R<sub>18</sub> für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl,**

- 5 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>10</sub> und/oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>Aralkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>Heteroaralkyl steht;**

**R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander für NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sub>19</sub>,**

- 10 CONR<sub>19</sub>R<sub>20</sub> oder COOR<sub>20</sub> stehen;**

**R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> und R<sub>21</sub> unabhängig voneinander für R<sub>15</sub> oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl stehen; oder**

- 15 R<sub>19</sub> und R<sub>20</sub> zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>22</sub> substituiertes Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin; und**

- 20 R<sub>22</sub> für Halogen, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sub>12</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub> oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>10</sub> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkoxy stehen.**

**Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom,**

- 25 insbesondere Fluor an Alkyl (zum Beispiel Trifluormethyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorethyl oder perfluorierte Alkylgruppen wie Heptafluorpropyl) und Chlor oder Brom an Aryl, Heteroaryl oder am Arylteil von Aralkyl oder am Heteroarylteil von Heteroaralkyl.**

Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Cycloalkenyl können geradkettig oder verzweigt, oder auch monozyclisch oder polyzyclisch sein. Alkyl ist beispielsweise Methyl, geradkettiges  $C_2$ - $C_{12}$ Alkyl oder bevorzugt verzweigtes  $C_3$ - $C_{12}$ Alkyl. Alkenyl ist beispielsweise geradkettiges  $C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl oder bevorzugt verzweigtes

- 5  $C_3$ - $C_{12}$ Alkenyl.  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl ist daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl bedeuten.  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl ist zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 10 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl.

$C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyl sind  $C_2$ - $C_{12}$ Alkyl beziehungsweise  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl,

- 15 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-p-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, 20 Decenyl oder Dodecenyl.

$C_7$ - $C_{18}$ Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl,  $\beta$ -Phenyl-ethyl, 9-Fluorenyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl,  $\omega$ -Phenyl-butyl,  $\omega$ -Phenyl-octyl,  $\omega$ -Phenyl-dodecyl oder 3-Methyl-5-(1',1',3',3'-tetramethyl-butyl)-benzyl. Ist  $C_7$ - $C_{18}$ Aralkyl substituiert, so können sowohl der Alkyl- als auch am Aryl-Teil der Aralkyl-Gruppe substituiert 25 sein, wobei letztere Alternative bevorzugt ist.

$C_6$ - $C_{14}$ Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, 2-Fluorenyl, Phenanthryl, Anthracenyl oder Terphenyl.

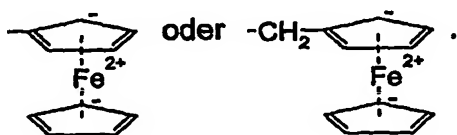
$C_4$ - $C_{12}$ Heteroaryl ist ein ungesättigtes oder aromatisches Radikal mit  $4n+2$



konjugierten  $\pi$ -Elektronen, beispielsweise 2-Thienyl, 2-Furyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl oder ein beliebiges sonstiges, aus Thiofen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, 5 Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem, zum Beispiel Benzotriazolyl, bei N-Heterozyklen gegebenenfalls auch in Form deren N-Oxide.

$C_5-C_{16}$ Heteroaralkyl ist beispielsweise mit  $C_4-C_6$ Heteroaryl substituiertes  $C_1-C_6$ Alkyl.

10 Darüber hinaus können Aryl und Aralkyl auch mit einem Metall verbundene aromatische Gruppen sein, zum Beispiel in Form an sich bekannter Metallocene von Übergangsmetallen, ganz besonders bevorzugt



15 Übergangsmetalle sind Elemente der Gruppen 3 bis 12 (neue IUPAC-Nomenklatur). Die Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib) oder (Ic) sind zweckmässig elektronisch neutral, was die Präsenz von Kationen und Anionen keineswegs ausschliesst sofern deren Ladungen sich gegenseitig ausgleichen. Dabei kann es sich gegebenenfalls sowohl um Ionenpaare als auch um Zwitterionen handeln.

20 M ist bevorzugt ein Übergangsmetall, beispielsweise Al, Au, Bi, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Hf, In, Ir, Mn, Mo, Nb, Ni, Fe, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn oder Zr, besonders bevorzugt Co, Cu oder Ni, ganz besonders bevorzugt Co(II), Cu(II) oder Ni(II). Je nach Anzahl Elektronen in der äussersten d-Schale sind solche Übergangsmetalle normalerweise mit von 1 bis 8 Liganden koordiniert.

25 Bei den weiteren Liganden handelt es sich beispielsweise um bekannte Verbindungen, zum Beispiel Ammoniak, Wasser, Amine, Polyamine, Alkohole oder Poly-

alkohole, oder auch um denselben oder einen ähnlichen Ligand, wie in Formel EL/2-22925/P2, (Ib) oder (Ic), wobei ein M an 4 Sauerstoffatomen von 2 Liganden koordiniert ist.

Q steht bevorzugt für C-H oder N, besonders bevorzugt für C-H.

5  $R_6$  ist bevorzugt  $R_7$ .

Carbozyklische oder N, O und/oder S-heterozyklische, nicht aromatische Ringe sind zweckmässig 3- bis 12-gliedrig, bevorzugt 5- oder 6-gliedrig.

Ist M ein Übergangsmetall, so handelt es sich bei  $R_5$  bevorzugt um  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkynyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyl,  $C_7$ - $C_{12}$ Aralkyl,

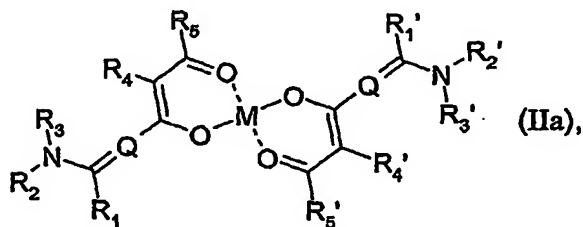
10  $C_5$ - $C_{11}$ Heteroaralkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ Aryl oder  $C_4$ - $C_8$ Heteroaryl.

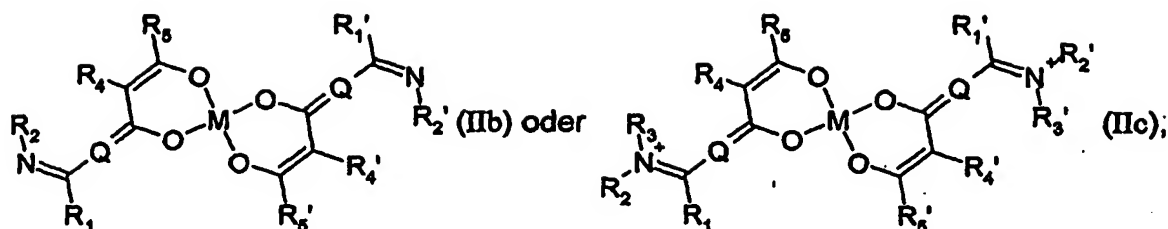
Bevorzugt sind N, O und/oder S-heterozyklische Ringe gegebenenfalls selbst nicht aromatisch, auch wenn sie durchaus mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring kondensiert sein können.

Besonders bevorzugt bilden  $R_4$  und  $R_5$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring.

15 Diese Bevorzugungen gelten sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination. In der Regel weisen alle erfindungsgemässen Verbindungen desto vorteilhaftere Eigenschaften, je mehr bevorzugte Einzelmerkmale sie aufweisen.

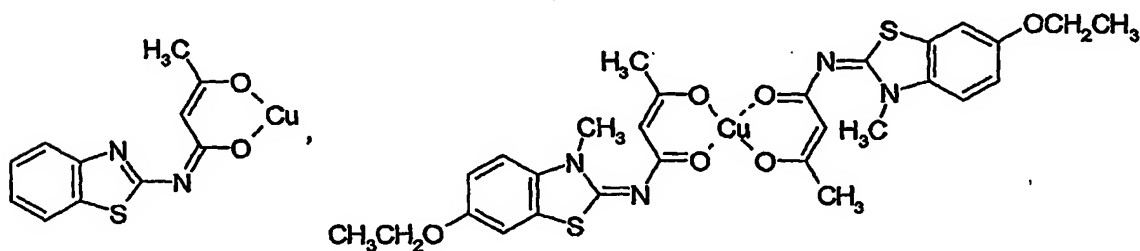
Bevorzugt sind Chelate der Formel

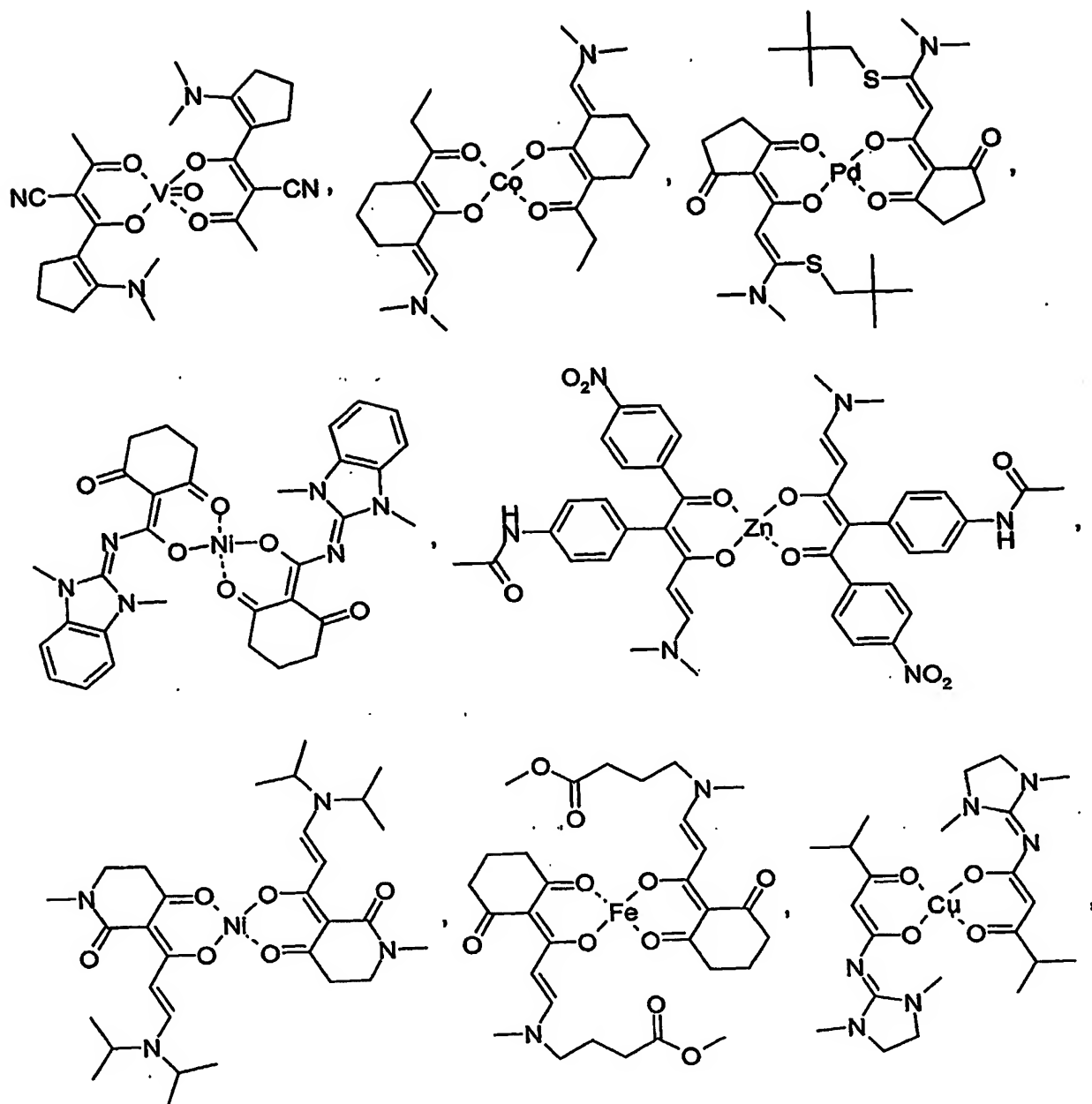


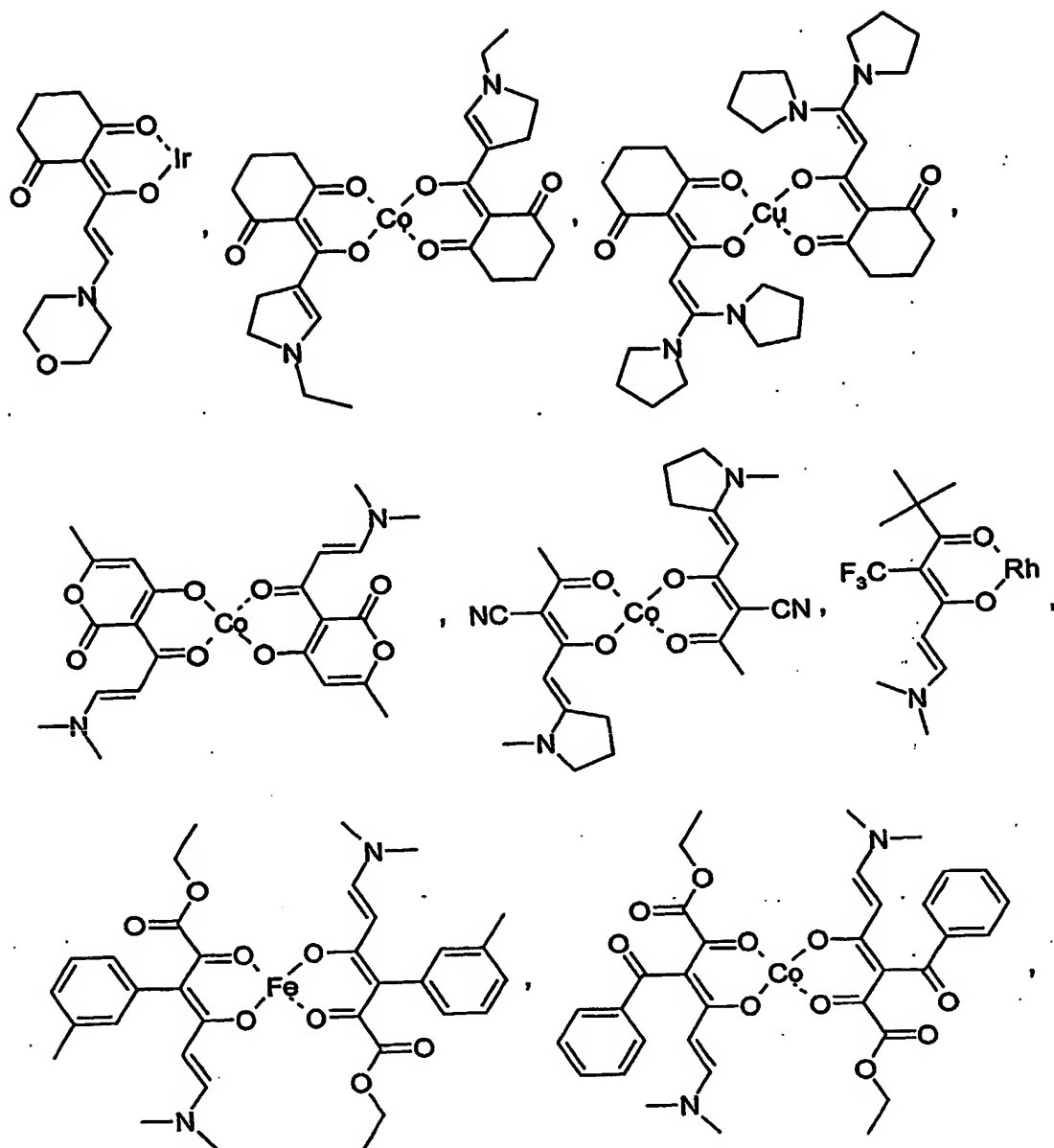


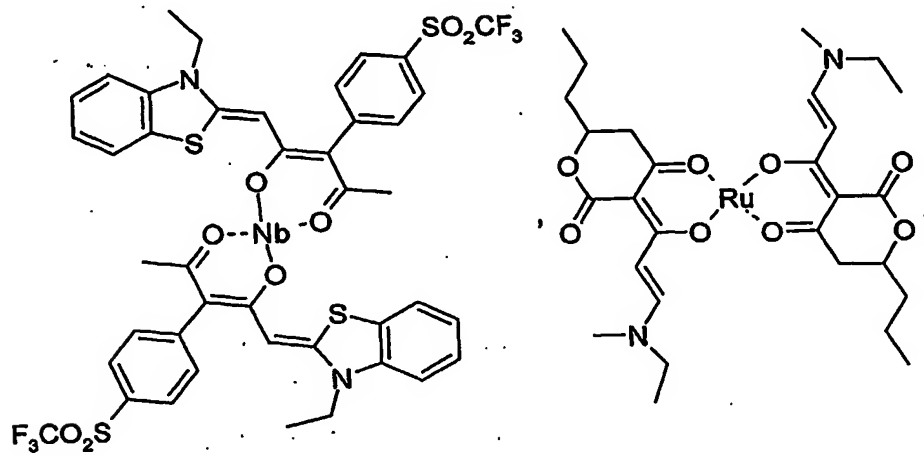
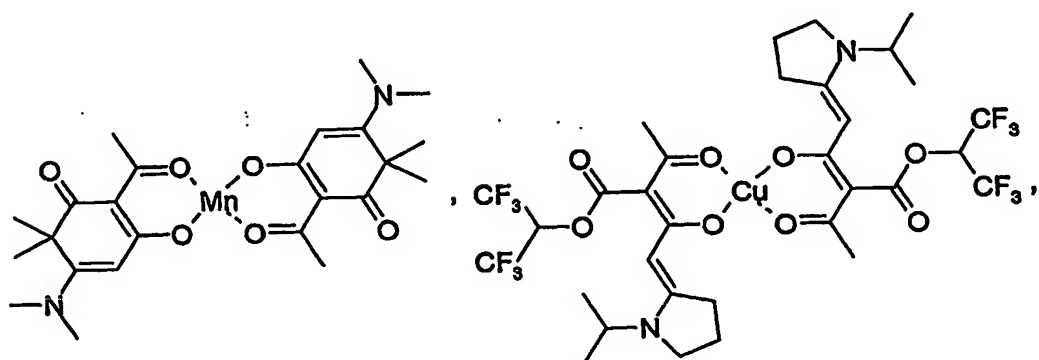
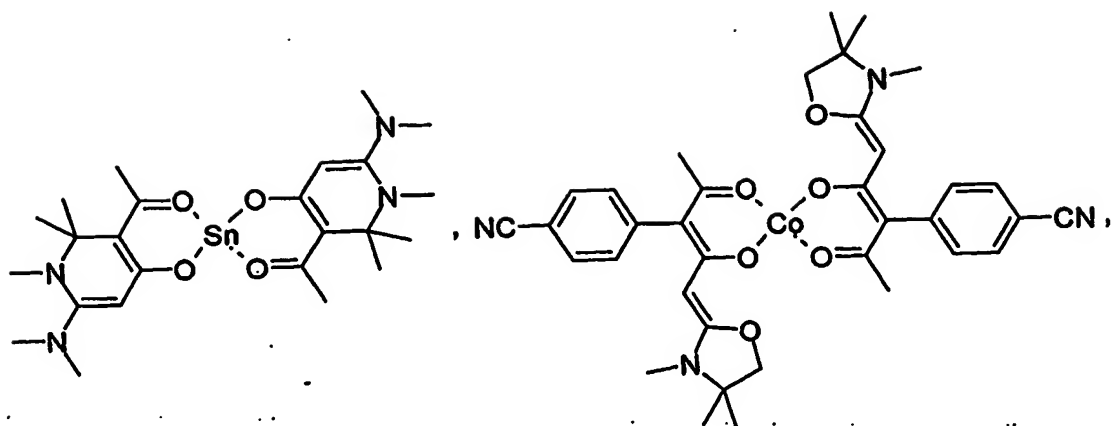
- sowie Stereoisomere, Oligomere und Tautomere davon, worin M ein Übergangsmetall ist und R<sub>1</sub>' unabhängig von R<sub>1</sub> die gleiche Definition wie R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>' unabhängig von R<sub>2</sub> die gleiche Definition wie R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>' unabhängig von R<sub>3</sub> die gleiche Definition wie R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>' unabhängig von R<sub>4</sub> die gleiche Definition wie R<sub>4</sub>, und R<sub>5</sub>' unabhängig von R<sub>5</sub> die gleiche Definition wie R<sub>5</sub> haben, wobei R<sub>1</sub>' und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>' und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>' und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>' und R<sub>4</sub> sowie R<sub>5</sub>' und R<sub>5</sub> jeweils identisch oder unterschiedlich sein können und gegebenenfalls ein Rest R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>' oder R<sub>5</sub>' mit einem Rest R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> über eine Direktbindung gebunden sein kann.
- 10 Dass die Formeln (IIa), (IIb) und (IIc) idealisiert planar gezeichnet sind darf keineswegs als Begrenzung der stereochemischen Möglichkeiten aufgefasst werden. Vielmehr können die Liganden selbstverständlich eine beliebige räumliche Anordnung in der Koordinationssphäre um das zentrale Metallatom einnehmen, beispielsweise eine planare E- oder Z-, tetragonale, octagonale oder pyramidale
- 15 Form, welche gegebenenfalls auch verzerrt sein kann.

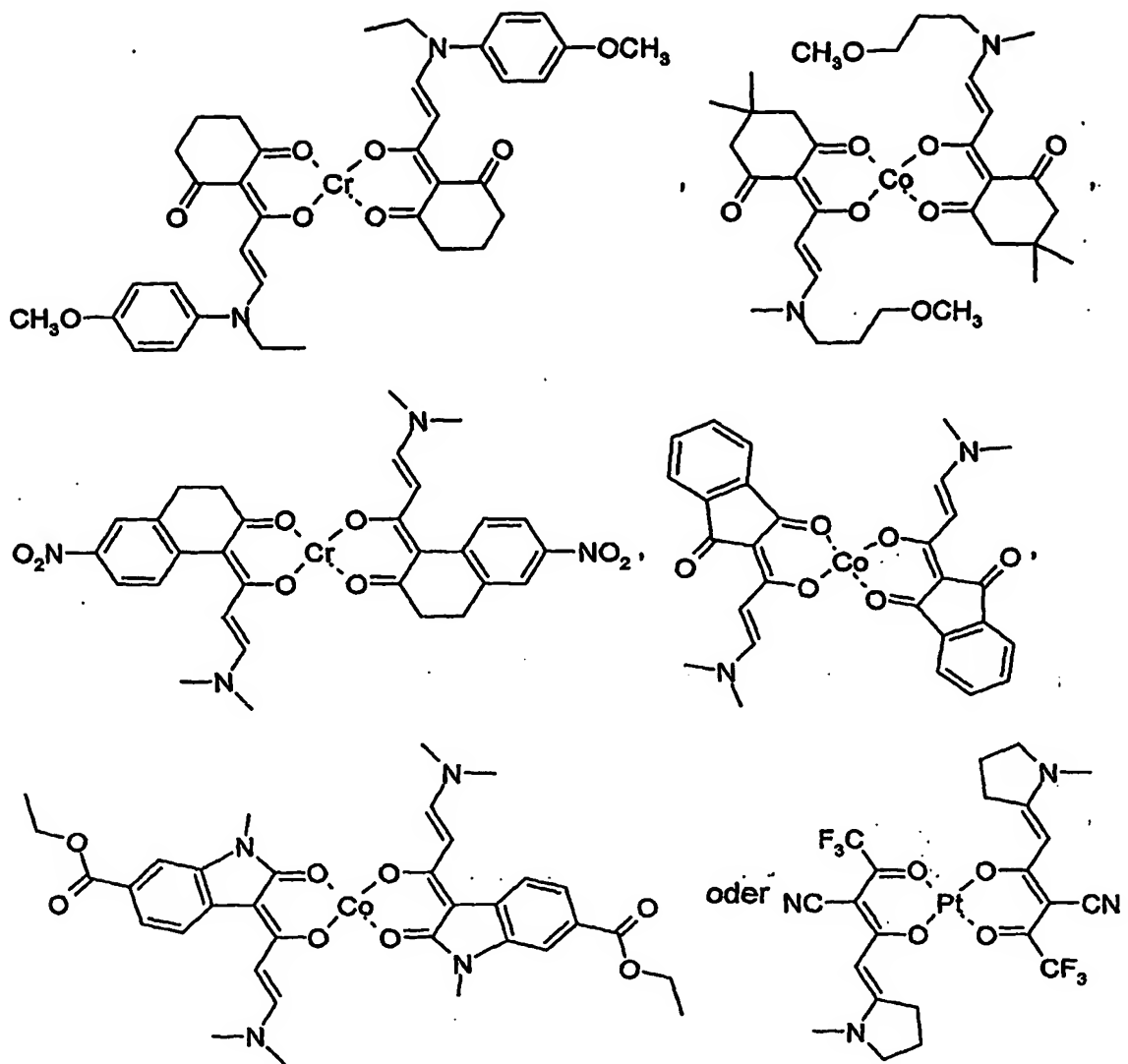
Die beachtlich hohe Vielseitigkeit der Erfindung ist anhand folgender rein illustrativer Beispiele erkennbar, worin weiteren Liganden zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind:











Die Aufzeichnungsschicht enthält zweckmässig eine Verbindung der Formel EL/2-  
 5 22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc) oder ein Gemisch solcher Verbindungen  
 als Hauptbestandteil oder zumindest wichtige Komponente, beispielsweise von 1  
 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50  
 bis 100 Gew.-%. Weitere übliche Bestandteile sind möglich, wie zum Beispiel  
 andere Chromophore (beispielsweise solche mit einem Absorptionsmaximum bei  
 10 300 bis 1000 nm), Stabilisatoren,  $^1\text{O}_2$ -, Triplett- oder Lumineszenzlöcher  
 ("quencher"), Schmelzpunktniedriger, Zersetzungsbeschleuniger oder alle andere

Additive, welche in optischen Aufzeichnungsmitteln bereits beschrieben wurden. Bevorzugt werden gegebenenfalls Stabilisatoren oder Fluoreszenzlöcher zugegeben.

Chromophore, welche gegebenenfalls in der Aufzeichnungsschicht zusätzlich zu  
5 den Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc)  
verwendet werden können, sind zum Beispiel Cyanine und Cyaninmetallkomplexe  
(US 5,958,650), Aza- und Phosphacyanine (WO 02/082438), Styrylverbindungen  
(US 6,103,331), Oxonolfarbstoffe (EP 0833314), Azofarbstoffe und Azometall-  
komplexe (JP 11/028 865 A), Phthalocyanine (EP 0 232 427, EP 0 337 209,  
10 EP 0 373 643, EP 0 463 550, EP 0 492 508, EP 0 509 423, EP 0 511 590,  
EP 0 513 370, EP 0 514 799, EP 0 518 213, EP 0 519 419, EP 0 519 423,  
EP 0 575 816, EP 0 600 427, EP 0 676 751, EP 0 712 904, WO 98/14520,  
WO 00/09522, WO 02/25648, WO 02/083796, EP 1 253 586, EP 1 265 233,  
EP 1 271 500, CH 1137/03), Porphyrine, Porphyrazine (EP 0 822 546,  
15 US 5,998,093, JP 2001/277 723 A, WO 03/042 990), Carbopyronine  
(WO-03/007 296), Dipyrromethenfarbstoffe und deren Metallchelatverbindungen  
(EP 0 822 544, EP 0 903 733), Xanthenfarbstoffe und deren Metallkomplexsalze  
(US 5,851,621, PCT/EP03/03945, PCT/EP03/03946), Pyridonmetallkomplexe  
(PCT/EP03/00484) oder Quadratsäureverbindungen (EP 0 568 877), ferner auch  
20 Oxazine, Dioxazine, Diazastyryle, Formazane, Anthrachinone oder Phenothiazine,  
wobei diese Liste keineswegs abschliessend ist und der Fachmann weitere  
bekannte Farbstoffe mitliest, zum Beispiel diejenigen aus CH 331/03 oder  
EP-03 100 908.7.

Gemische weisen bekanntlich eine Reihe von Vorteilen auf, zum Beispiel eine  
25 bessere Löslichkeit und eine geringere Kristallisationstendenz, so dass es  
einfacher ist, durch Schleuderbeschichtung stabil amorphe Schichten herzustellen.  
Durch Optimierung der Mischungsverhältnisse in an sich bekannter Weise erhält  
man feste Aufzeichnungsschichten mit vorteilhaft thermischen und optischen  
Eigenschaften, insbesondere mit steilen Absorptionsbanden. Zudem kann dadurch  
30 oft der Verflachung der spektralen Absorptionskante im Festzustand entgegen



gewirkt werden. Optimale Mischungsverhältnisse werden daher in der Regel durch Reihenversuche ermittelt, wobei auch verschiedene Rillengeometrien mit einbezogen werden.

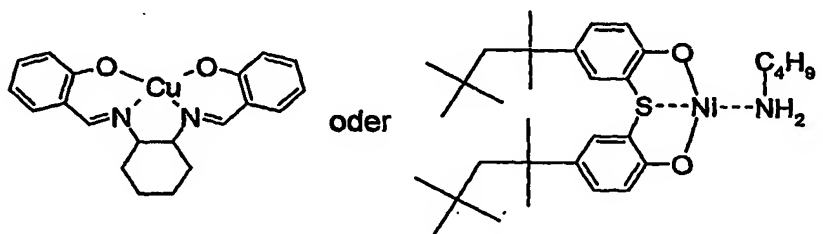
5 Bevorzugt sind gegebenenfalls selbstverständlich solche zusätzliche Farbstoffe, welche für die Verwendung in optischen Aufzeichnungsmaterialien bei 300 bis 500 nm selbst bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc), beispielsweise Isomerengemische. Insbesondere vorteilhaft sind auch Gemische von Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc), worin  
10 M ein Übergangsmetall ist, mit Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, worin M Wasserstoff ist.

Enthält die Aufzeichnungsschicht sonstige, zur Verwendung bei 300 bis 500 nm an sich nicht geeignete Chromophore, so soll bevorzugt die Menge dieser Chromophore klein sein, so dass dessen Absorption bei der Wellenlänge des  
15 Wendepunktes (Punkt der maximalen Steigung) der Steigung der langwelligen Flanke der für die Aufzeichnung massgebenden Absorptionsbande der gesamten festen Schicht einen Bruchteil der Absorption der Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc) in der gesamten festen Schicht bei derselben Wellenlänge beträgt, zweckmässig höchstens  $\frac{1}{3}$ , bevorzugt höchstens  
20  $\frac{1}{5}$ , besonders bevorzugt höchstens  $\frac{1}{10}$ . Das Absorptionsmaximum von Farbstoffgemischen im spektralen Bereich von 300 bis 500 nm ist bevorzugt bei einer Wellenlänge tiefer als 450 nm, besonders bevorzugt tiefer als 400 nm, insbesondere bei 340-380 nm.

Stabilisatoren,  $^1\text{O}_2$ -, Triplett- oder Lumineszenzlöscher sind zum Beispiel  
25 Metallkomplexe von N oder S enthaltenden Enolaten, Phenolaten, Bisphenolaten, Thiolaten, Bisthiolaten oder von Azo-, Azomethin- oder Formazanfarbstoffen, wie Bis(4-dimethylaminodithiobenzil)nickel [CAS N° 38465-55-3], <sup>®</sup>Irgalan Bordeaux EL, <sup>®</sup>Cibafast N oder ähnliche Verbindungen, gehinderte Phenole und ihre Derivate, wie <sup>®</sup>Cibafast AO, o-Hydroxyphenyl-triazole, -triazine oder andere

- UV-Absorber, wie <sup>®</sup>Cibafast W oder <sup>®</sup>Cibafast P oder gehinderte Amine (TEMPO oder HALS, auch als Nitroxide oder NOR-HALS, ferner Diimmonium-, Paraquat<sup>™</sup>- oder Orthoquat<sup>™</sup>-Salze, wie <sup>®</sup>Kayasorb IRG 022, <sup>®</sup>Kayasorb IRG 040, oder gegebenenfalls auch Radikalsalze, wie N,N,N',N'-Tetrakis(4-dibutylaminophenyl)-p-phenylenamin-ammoniumsalze. Die letzteren sind von Organica (Wolfen / DE), <sup>®</sup>Kayasorb-Marken von Nippon Kayaku Co., Ltd. und <sup>®</sup>Irgalan- sowie <sup>®</sup>Cibafast-Marken von Ciba Spezialitätenchemie AG erhältlich.

- Viele solche Strukturen sind bekannt, teilweise auch in Zusammenhang mit optischen Aufzeichnungsmedien, beispielsweise aus US 5,219,707, JP 06/199 045 A, JP 07/76169 A, JP 07/262 604 A oder JP 2000/272 241 A. Es kann sich dabei zum Beispiel um Salze von Metallkomplexanionen, wie aus zuvor genannten Publikationen bekannt, oder auch um Metallkomplexe handeln, illustriert zum Beispiel durch die Verbindungen der Formel



- Der Fachmann weiss aus anderen optischen Informationsmedien oder wird ohne Mühe erkennen, welche Additive in welcher Konzentration für welchen Zweck besonders gut geeignet sind. Geeignete Konzentrationen von Additiven sind zum Beispiel von 0,001 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Aufzeichnungsmittel der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc).
- Die erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmaterialien weisen insgesamt hervorragende spektrale Eigenschaften der festen, amorphen Aufzeichnungsschicht auf, wobei auch der Brechungsindex überraschend hoch ist. Dank einer für solche Verbindungen überraschend geringen Aggregationstendenz im Feststoff ist die Absorptionsbande schmal und intensiv, mit besonders hoher Steilheit der Absorptionsbande auf der langwelligen Seite. Kristallite werden

unerwartet und sehr vorteilhaft nicht oder nur in vernachlässigbarem Mass gebildet. Die Reflektivität der Schichten im Bereich der Schreib- und Lesewellenlänge ist im unbeschrifteten Zustand hoch. Die Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung ist im Schreibmodus hoch; im energieärmeren Auslesemodus ist die Stabilität dagegen

5 hoch.

Dank diesen hervorragenden Schichteigenschaften ist eine schnelle optische Aufzeichnung mit hoher Empfindlichkeit, hoher Reproduzierbarkeit und geometrisch sehr genauen Markenabgrenzungen möglich, wobei sich der Brechungsindex und die Reflektivität stark ändern, was einen hohen Kontrast

10 ergibt. Die Abweichungen der Markenlängen und Intervallabstände ("jitter") sind sowohl bei normaler (zirka 4,8 bis 5,5 m·s<sup>-1</sup>) als auch bei höherer Aufnahmegeschwindigkeit (zum Beispiel von 10 m·s<sup>-1</sup> bis 25 m·s<sup>-1</sup> oder sogar höher) überraschend klein. Das ermöglicht eine hohe Speicherdichte durch einen schmalen Aufzeichnungskanal mit geringerem Spurabstand ("pitch"). Zudem

15 werden die aufgezeichneten Daten mit erstaunlich kleiner Fehlerrate wiedergegeben, so dass kürzere Marken möglich sind, darunter zum Beispiel solche der Länge  $0,15 \pm 0,01 \mu\text{m}$  (2T) im Einklang mit dem Blu-Ray™ Standard, und die Fehlerkorrektur nur wenig Speicherplatz erfordert.

Dank der ausgezeichneten Löslichkeit, auch in apolaren Lösungsmitteln, können

20 Lösungen auch mit hoher Konzentration ohne störende Ausfällungen beispielsweise beim Lagern verwendet werden, so dass Probleme bei der Aufschleuderung weitgehend entfallen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen enthaltend verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>Alkyl.

Aufnahme und Wiedergabe können bei der gleichen Wellenlänge mit einer

25 Laserquelle von zweckmässig 300 bis 500 nm, bevorzugt 370 bis 450 nm erfolgen. Besonders bevorzugt sind der UV-Bereich von 370 bis 390 nm, insbesondere etwa 380 nm, oder insbesondere am Rande des sichtbaren Bereiches von 390 bis 430 nm, speziell etwa  $405 \pm 5 \text{ nm}$ . Im Bereich von kompakten, blauen oder violetten Laserdioden (wie Nichia GaN 405 nm) mit Optik hoher numerischer Apertur

(beispielsweise 0,85) können die Marken so klein und die Spuren so eng dimensioniert sein, dass bis zu etwa 20 bis 25 Gb pro Aufzeichnungsschicht auf einer 120 mm Scheibe ("disc") erreichbar sind. Bei 380 nm kann man mit Indium dotierten UV-VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) verwenden, welche  
5 Laserquelle bereits als Prototyp existiert [Jung Han et al., vgl. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5S1, W6.2 (2000)].

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch gekennzeichnet, dass die Daten auf einem  
erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmedium bei einer Wellenlänge von  
10 300 bis 500 nm aufgezeichnet oder wiedergegeben werden. Die Aufzeichnung findet bevorzugt bei einer linearen Geschwindigkeit  $v$  von mindestens  $4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  statt, wobei besonders bevorzugt Marken verschiedener Länge erzeugt werden, wovon die kürzesten fast kreisrund sind und die längsten eine Länge aufweisen, welche etwa der vierfachen Breite entspricht. Die lineare Geschwindigkeit beträgt  
15 besonders bevorzugt mindestens  $9,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $19,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  oder  $38,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Das Aufzeichnungsmedium kann sich am Aufbau bekannter Aufzeichnungsmedien anlehnen und ist dann zum Beispiel denjenigen analog, welche zuvor erwähnt wurden, wie DVD+R oder DVD-R. Es kann daher beispielsweise aus einem transparenten Substrat, einer Aufzeichnungsschicht, enthaltend mindestens eine  
20 der Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc), einer Reflektorschicht und einer Deckschicht aufgebaut sein, wobei das Einschreiben und Auslesen durch das Substrat erfolgt.

Geeignete Substrate sind zum Beispiel Gläser, Mineralien, Keramiken und duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe. Bevorzugte Träger sind Gläser  
25 und homo- oder copolymere Kunststoffe. Geeignete Kunststoffe sind zum Beispiel thermoplastische Polycarbonate, Polyamide, Polyester, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyimide, duroplastische Polyester und Epoxidharze. Besonders bevorzugt sind Polycarbonat-Substrate, die beispielsweise mittels Einspritzverfahren ("injection-

moulding") herstellbar sind. Das Substrat kann in reiner Form sein oder auch übliche Additive enthalten, beispielsweise UV-Absorber oder Farbstoffe, wie zum Beispiel in JP 04/167 239 A als Lichtschutz für die Aufzeichnungsschicht vorgeschlagen wird. In letzterem Fall ist es gegebenenfalls günstig, dass der zum

5 Trägersubstrat zugesetzte Farbstoff im Bereich der Einschreib-Wellenlänge (Emissionswellenlänge des Lasers) keine oder höchstens eine geringe Absorption aufweist, bevorzugt bis maximal etwa 20% des auf die Aufzeichnungsschicht fokussierten Laserlichtes.

Zweckmässig ist das Substrat in mindestens einem Teil des Bereichs von 300 bis

10 500 nm transparent, so dass es für beispielsweise mindestens 80% des darauf fallenden Lichtes der Einschreib- oder Auslesewellenlänge durchlässig ist. Das Substrat weist zweckmässig eine Dicke von 10  $\mu\text{m}$  bis 2 mm, bevorzugt von 100 bis 1200  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 600 bis 1100  $\mu\text{m}$  auf, mit einer bevorzugt spiralförmigen Führungsrille (Spur) auf der Beschichtungsseite, mit einer Rillentiefe

15 von 10 bis 200 nm, bevorzugt 50 bis 150 nm, einer Rillenbreite von 100 bis 400 nm, bevorzugt von 120 und 250 nm und einem Abstand zwischen 2 Windungen von 200 bis 600 nm, bevorzugt von 250 bis 450 nm (beispielsweise mit Rillentiefe von  $100 \pm 20$  nm, Rillenbreite  $180 \pm 30$  nm und Abstand zwischen 2 Windungen  $330 \pm 20$  nm). Rillen verschiedener Querschnittprofile sind bekannt, zum Beispiel

20 rechteckige, trapez- oder V-förmige. Analog zu den bekannten CD-R und DVD $\pm$ R Medien kann die Führungsrille zusätzlich eine kleine periodische oder quasiperiodische seitliche Auslenkung ("wobble") erfahren, wodurch die Synchronisation der Drehzahl und die absolute Positionierung des Auslesekopfs ("pick-up") ermöglicht wird. Dieselbe Funktion kann anstelle der Auslenkung oder

25 zusätzlich durch Markierungen zwischen benachbarten Rillen erfolgen ("pre-pits").

Das Aufzeichnungsmittel wird beispielsweise durch Aufschleuderung einer Lösung aufgetragen, wobei eine möglichst amorphe Schicht entstehen soll, deren Dicke auf der Oberfläche ("land") zweckmässig von 0 bis 40 nm, bevorzugt von 1 bis 20 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 10 nm und in der Rille abhängig von der

30 Rillengeometrie zweckmässig von 20 bis 150 nm, bevorzugt von 50 bis 120 nm,

besonders bevorzugt von 60 bis 100 nm betragen.

Als reflektierendes Material für die Reflektorschicht eignen sich besonders Metalle, welche die zur Aufzeichnung und Wiedergabe verwendete Laserstrahlung gut reflektieren, zum Beispiel die Metalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe und der Nebengruppen des periodischen Systems der chemischen Elemente.

Besonders geeignet sind Al, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und die Lanthanidenmetalle Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, sowie deren Legierungen. Besonders bevorzugt ist aus Gründen der hohen

Reflektivität und leichten Herstellbarkeit eine reflektierende Schicht aus Aluminium, Silber, Gold oder eine Legierung davon (beispielsweise eine Weissgold- oder Silber/Chrom-Legierung), aus ökonomischen und ökologischen Gründen insbesondere Aluminium. Die Reflektorschicht hat eine Dicke zweckmässig von 5 bis 200 nm, bevorzugt von 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 50 bis 80 nm, wobei auch dickere Reflektorschichten möglich sind.

Als Material für die Deckschicht eignen sich hauptsächlich Kunststoffe, die in dünner Schicht entweder direkt oder mit Hilfe von Haftvermittlern auf die Reflektorschicht aufgebracht werden. Man wählt zweckmässig mechanisch und thermisch stabile Kunststoffe mit guten Oberflächeneigenschaften, die noch modifiziert, zum Beispiel beschrieben werden können. Es kann sich sowohl um duroplastische wie auch um thermoplastische Kunststoffe handeln. Bevorzugt für direkt aufgebrachte Deckschichten sind strahlungsgehärtete (zum Beispiel mit UV-Strahlung) Beschichtungen, die besonders einfach und wirtschaftlich herstellbar sind. Strahlungshärtbare Materialien sind in grosser Vielzahl bekannt. Beispiele für strahlungshärtbare Monomere und Oligomere sind Acrylate und Methacrylate von Diolen, Triolen und Tetrolen, Polyimide aus aromatischen Tetracarbonsäuren und aromatischen Diaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylgruppen in mindestens zwei Orthostellungen der Aminogruppen, und Oligomere mit Dialkyl-, zum Beispiel Dimethylmaleinimidylgruppen. Bevorzugt für durch Haftvermittler aufgebrachte Deckschichten werden die gleichen Materialien wie für die Substratschicht

verwendet, besonders bevorzugt Polycarbonate. Als Haftvermittler werden bevorzugt ebenfalls strahlungshärtbare Monomere und Oligomere verwendet. Anstelle der durch einen Haftvermittler aufgetragenen Deckschicht kann auch ein zweites, eine Aufzeichnungsschicht und Reflektorschicht enthaltendes Substrat

- 5 verwendet werden, so dass das Aufzeichnungsmedium beidseitig beschreibbar ist. Bevorzugt ist ein symmetrischer Aufbau, wobei die beiden Teile reflektorseitig durch einen Haftvermittler direkt oder über eine Zwischenschicht zusammengefügt werden.

- Bei dieser Aufbauweise spielen an sich die optischen Eigenschaften der  
10 Deckschicht, beziehungsweise der Deckmaterialien, im wesentlichen keine Rolle, sofern gegebenenfalls deren Härtung beispielsweise durch UV-Strahlung gewährleistet ist. Die Funktion der Deckschicht ist, die mechanische Festigkeit des Aufzeichnungsmediums als Ganzes sowie wenn nötig die mechanische Festigkeit dünner Reflektorschichten zu gewährleisten. Bei genügend stabilem  
15 Aufzeichnungsmedium, zum Beispiel in Anwesenheit einer dicken Reflektorschicht kann man daher sogar auf die Deckschicht ganz verzichten. Die Dicke der Deckschicht hängt von der Dicke des gesamten Aufzeichnungsmediums ab, welches bevorzugt maximal etwa 2 mm dick sein sollte. Bevorzugt weist die Deckschicht eine Dicke von 10 µm bis 1 mm auf.

- 20 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmedien können auch zusätzliche Schichten aufweisen, wie zum Beispiel Interferenzschichten oder Barrierenschichten. Es ist auch möglich, Aufzeichnungsmedien mit mehreren (zum Beispiel zwei bis zehn) Aufzeichnungsschichten aufzubauen. Der Aufbau und die Verwendung solcher Materialien sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind  
25 gegebenenfalls Interferenzschichten, welche zwischen der Aufzeichnungsschicht und der reflektierenden Schicht und/oder zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnet sind und aus einem dielektrischen Material bestehen, zum Beispiel wie in EP 0 353 393 beschrieben aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZnS}$  oder Silikonharzen.

Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmedien können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei je nach verwendeten Materialien und deren Funktionsweise unterschiedliche Beschichtungsmethoden angewandt werden können.

- 5 Geeignete Beschichtungsverfahren sind zum Beispiel Tauchen, Glessen, Streichen, Rakeln und Schleudergiessen, sowie Aufdampfverfahren, die im Hochvakuum durchgeführt werden. Bei der Anwendung von zum Beispiel Giessverfahren werden im allgemeinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln ist darauf zu achten, dass die
- 10 verwendeten Träger gegen diese Lösungsmittel unempfindlich sind. Geeignete Beschichtungsverfahren und Lösungsmittel sind zum Beispiel in EP 0401 791 oder EP 0485 337 beschrieben.

- Die Aufzeichnungsschicht wird bevorzugt durch Aufschleudern einer Farbstofflösung aufgebracht, wobei als Lösungsmittel insbesondere Alkohole, wie
- 15 zum Beispiel 2-Methoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Propanol oder n-Butanol, Hydroxyketone, wie zum Beispiel Diacetonalkohol oder 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon, Hydroxyester, wie zum Beispiel Milchsäuremethylester oder Isobuttersäuremethylester, oder bevorzugt fluorierte Alkohole, wie zum Beispiel 2,2,2-Trifluorethanol oder 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol, und Gemische davon, sich
- 20 bewährt haben. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise in EP 0483 387 offenbart.

- Das Aufbringen der metallischen Reflektorschicht erfolgt bevorzugt durch Zerstäuben ("sputtern") oder Aufdampfen im Vakuum. Diese Techniken sind bekannt und in Fachbüchern beschrieben (z.B. J.L. Vossen und W. Kern, "Thin
- 25 Film Processes", Academic Press, 1978). Man kann vorteilhaft kontinuierlich arbeiten und erreicht eine gute Reflektivität sowie eine hohe Haftfähigkeit der metallischen Reflektorschicht.

Die Aufzeichnung erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einschreiben von Pits (Marken) fester oder meist variabler Länge mittels eines modulierten, fokussierten



und mit konstanter oder variabler Geschwindigkeit auf der Fläche der Aufzeichnungsschicht geführten Laserstrahls. Das Auslesen der Information erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Registrierung der Veränderung der Reflexion unter Verwendung von Laserstrahlung, zum Beispiel wie in "CD-Player und R-DAT Recorder" (Claus Biaisch-Wiepke, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992) beschrieben. Die Anforderungen sind dem Fachmann bekannt.

Das erfindungsgemässe Informationen enthaltende Medium stellt insbesondere ein optisches Informationsmaterial vom WORM-Typ dar. Es kann zum Beispiel analog zur CD-R (compact disc - recordable) oder DVD±R (digital video disc - recordable) in Rechnern verwendet werden, sowie auch als Speichermaterial für Ausweis- und Sicherheitskarten oder für die Herstellung von diffraktiven optischen Elementen, beispielsweise Hologrammen.

Es gibt aber alternativ auch Aufzeichnungsmedien, welche sich von CD-R oder DVD±R stark unterscheiden, und worin Aufzeichnung und Wiedergabe nicht durch das Substrat, sondern durch die Deckschicht erfolgen („in-groove recording“). Somit sind die respektiven Rollen der Deckschicht und des Substrats, insbesondere die Geometrie und die optischen Eigenschaften, im Vergleich zum zuvor beschriebenen Aufbau vertauscht. Entsprechende Konzepte sind in Proceedings SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1999, 3864 für digitale Videoaufnahmen in Verbund mit einer blauen GaN Laserdiode mehrfach beschrieben. Bei solchen, für hohe Speicherdichte besonders gut geeignete Aufzeichnungsmedien mit entsprechend kleinen Marken ("pits") ist eine präzise Fokussierung wichtig, so dass der im wesentlichen analoge Herstellungsprozess wesentlich heikler ist.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc) kommen aber auch diesen erhöhten Anforderungen beim inversen Schichtaufbau überraschend gut entgegen. Bevorzugt ist daher ein inverser Schichtaufbau, mit der Schichtabfolge Substrat, Reflektorschicht, Aufzeichnungsschicht und Deckschicht. Die Aufzeichnungsschicht befindet sich also zwischen der Reflektorschicht und der Deckschicht. Eine etwa 50 bis 400 µm

dünne Deckschicht ist besonders zweckmässig (typischerweise 100 µm bei einer numerischen Apertur von 0,85).

Aufzeichnungs- und Reflektorschichten haben beim inversen Schichtaufbau prinzipiell die gleiche Funktion, wie zuvor angegeben. So wie auch die

- 5 Rillengeometrie, weisen sie daher üblicherweise Dimensionen innerhalb der zuvor angegebenen Bereichen auf.

Der inverse Schichtaufbau stellt aber wesentlich höhere Ansprüche, welchen die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen erstaunlich gut genügen.

- 10 Besonders hohe Ansprüche stellen sich beispielsweise beim Aufbringen der Aufzeichnungsschicht auf die metallische Reflektorschicht sowie insbesondere beim Aufbringen einer Deckschicht auf die Aufzeichnungsschicht, welche letztere ausreichend vor Reibung, Photooxydation, Fingerabdrücken, Feuchtigkeit und anderen Umwelteinflüssen schützen soll und zweckmässig eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 0,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,2 mm, besonders  
15 bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 0,13 mm aufweist.

Die Deckschicht besteht bevorzugt aus einem Material, dass eine Transmission von 80% oder höher bei der Einschreib- oder Auslesewellenlänge des Lasers zeigt. Als Material für die Deckschicht eignen sich beispielsweise die zuvor angegebenen Materialien, insbesondere aber Polycarbonat (wie Pure Ace<sup>®</sup> oder Panlite<sup>®</sup>, Teijin  
20 Ltd), Cellulosetriacetat (wie Fujitac<sup>®</sup>, Fuji Photo Film) oder Polyethylenterephthalat (wie Lumirror<sup>®</sup>, Toray Industry), wobei Polycarbonat besonders bevorzugt ist. Besonders für direkt aufgetragene Deckschichten sind strahlungsgehärtete Beschichtungen, wie bereits vorgängig beschrieben, zweckmässig, zum Beispiel SD 347<sup>™</sup> (Dainippon Ink).

- 25 Die Deckschicht kann durch einen geeigneten Haftvermittler direkt auf die feste Aufzeichnungsschicht aufgebracht werden. In einer anderen Ausführungsform wird auf die feste Aufzeichnungsschicht eine zusätzliche, dünne Trennschicht aus einem metallischen, vernetzten metallorganischen oder bevorzugt dielektrischen anorganischen Stoff aufgebracht, zum Beispiel in einer Dicke von 0,001 bis 10 µm,

bevorzugt von 0,005 bis 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , beispielsweise von 0,05 bis 0,08  $\mu\text{m}$  für dielektrische und von 0,01 bis 0,03  $\mu\text{m}$  für metallische Trennschichten. Trennschichten sowie entsprechende Verfahren sind in WO 02/082438 offenbart, worauf hier ausdrücklich verwiesen sei. Falls

- 5 erwünscht, können solche Beschichtungen zum Beispiel in gleicher Dicke auch zwischen dem Trägermaterial und der metallischen Reflektorschicht oder zwischen der metallischen Reflektorschicht und der optischen Aufzeichnungsschicht angebracht werden. Dies kann in gewissen Fällen Vorteile bringen, zum Beispiel bei Verwendung eines Silber-Reflektors in Kombination mit schwefelhaltigen
- 10 Additiven in der Aufzeichnungsschicht.

Einige erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen sind bekannt, beispielsweise aus Polyhedron Vol. 9 No. 17, Seiten 2061-2069 (1990).

- Analog zu den bekannten Verbindungen können aber auch neue Verbindungen hergestellt werden, welche erfindungsgemäss in optischen Aufzeichnungsmitteln
- 15 verwendet werden können.

Die Verbindungen der Formel (IIa), (IIb) und (IIc) sind neu. Die Erfindung betrifft daher auch eine Verbindung der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) gemäss der zuvor angegebenen Definition.

- Die Erfindung betrifft darüber hinaus auch ein Verfahren zur Herstellung eines
- 20 Chelats der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc), worin M ein Übergangsmetall ist, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine Verbindung der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic) oder (IIa), worin M gleich Wasserstoff ist, in einer hydrophilen, O-haltigen Flüssigkeit mit einer Base deprotoniert;
- 25 (b) ein nicht inertes Salz eines Übergangsmetall M zugibt;
- (c) gegebenenfalls zusätzliche Liganden in 1,0 bis 1,5-facher stöchiometrischer Menge zugibt;

(d) gegebenenfalls eine andere Flüssigkeit zugibt, welche mit der O-haltigen Flüssigkeit mischbar ist, so dass das Chelat der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) ausfällt; und

(e) das Chelat der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) isoliert wird.

- 5    Hydrophile, O-haltige Flüssigkeiten sind zum Beispiel Wasser, Alkohole, Ether, Amide oder Gemische davon, inklusiv Polyole und Polyether, insbesondere organische Flüssigkeiten mit von 1 bis 6 C-Atomen. Genannt seien zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Formamid, Dimethylformamid oder
- 10    N-Methyl-2-pyrrolidon.

- Die Base muss zweckmässig eine genug hohe Basizität aufweisen, um die gewünschte Deprotonierung zu bewirken. Beispielsweise kann man Alkali- oder Erdalkali-Hydroxide, -Alkoholate, -Carbonate oder -Hydride verwenden. Nicht inerte Salze sind solche, welche eine ausreichende Löslichkeit in der Flüssigkeit haben,
- 15    um die gewünschten Chelate bilden zu können. Bevorzugt sind Salze organischer oder besonders bevorzugt anorganischer Säuren, wie Citrate, Oxalate, Halogenide, Nitrate oder Sulfate.

- Zusätzliche Liganden sind gegebenenfalls zweckmässig in 1,0 bis 1,2-facher stöchiometrischer stöchiometrischer Menge vorhanden und werden bevorzugt erst
- 20    in Stufe (c) zugegeben. Die stöchiometrische Menge entspricht der gewünschten Anzahl solcher Liganden im Chelat der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc).

- Weitere Flüssigkeiten, welche die Ausfällung des gewünschten Produktes begünstigen oder beschleunigen, sind beispielsweise Wasser oder apolare Kohlenwasserstoffe. Sie können je nach Reaktionsflüssigkeit und Polarität des
- 25    gewünschten Produktes nach üblichen, an sich bekannten Kriterien ausgewählt werden.

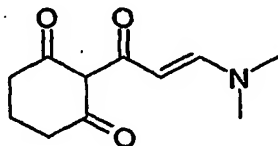
Die Isolierung der Chelate geschieht in der Regel durch Filtration oder durch Extraktion aus wässriger Phase (gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser) mittels

eines mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels. Isolierung von Substanzen durch Ausschütteln sind inklusiv allen darauffolgenden Schritten an sich gut bekannt. Es können aber auch beliebige alternative Verfahren benützt werden, zum Beispiel Flash-Chromatographie.

- 5 Einige Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib) und (Ic) sind bekannt, andere sind neu aber können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden. Die neuen Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib) und (Ic) sind auch Gegenstand der Erfindung.

- 10 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "%" immer um Gewichts-%):

- Beispiel 1: In einem 100 ml Mehrhalskolben, versehen mit Magnetrührer, Thermometer und Stickstoffüberleitung, werden 5,68 g 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion in 85 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und anschliessend 5,27 g N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal zugegeben. Die gelbe Lösung wird 25 Std. bei 23°C gerührt und das Lösungsmittel anschliessend bei 60°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa abdestilliert. Man erhält 7,77 g rotbraunen Feststoff, welcher in 17 ml Ethanol unter Rückfluss gelöst wird. Die Lösung wird unter Rühren langsam auf 0°C abgekühlt. Das kristallisierte Produkt wird abfiltriert, portionenweise mit 15 ml eiskaltem Ethanol gewaschen und 18 Std. bei 40°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa getrocknet. Man erhält 4,60 g (59,7% d. Th.) leicht gelbe Kristalle 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-cyclohexan-1,3-dion:

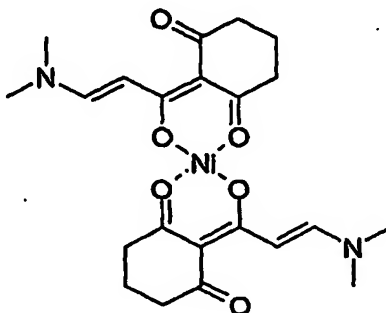


UV/VIS. (NMP = N-Methyl-2-pyrrolidon):  $\lambda_{\max} = 377 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 51900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- Beispiel 2: 2,94 g 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-cyclohexan-1,3-dion gemäss Beispiel 1 werden in 20 ml Ethanol suspendiert und 15 Minuten bei 23°C mit 7 ml 2N Natronlauge verrührt. Es wird eine Lösung von 940 mg wasserfreiem Kupfer(II)-

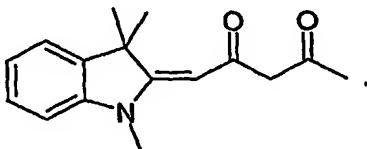


- Beispiel 4:** 418 mg 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-cyclohexan-1,3-dion gemäss Beispiel 1 werden in 6 ml Ethanol suspendiert und 15 Minuten bei 23°C mit 108 mg Natriummethanolat verrührt. Es wird eine Lösung von 129 mg wasserfreiem Nickel(II)-chlorid in 1 ml Wasser zugegeben und weitere 18 Stunden bei 23°C nachgerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C /  $2.5 \cdot 10^3$  Pa entfernt. Man erhält 560 mg gelbgrünes, festes Bis-(2-(3-dimethylamino-acryloyl)-cyclohexan-1,3-dionato)-nickel(II), vermengt mit etwas Natriumchlorid.



UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 372$ ;  $\epsilon = 45370 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

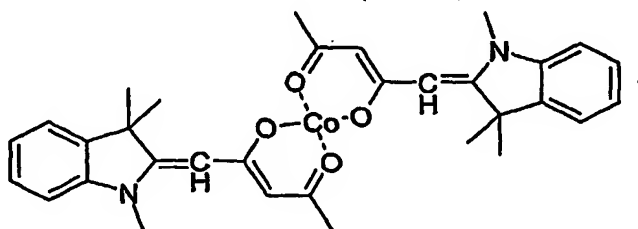
- Beispiel 5:** In einem 25 ml Glasgefäß, versehen mit Magnetrührer und Stickstoffüberleitung, werden 4,33 g 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin vorgelegt und 2,10 g Diketen zugegeben. Die dunkelviolette Lösung wird 1½ Std. bei 100°C Innentemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschliessend auf 23°C abgekühlt. Der dunkelviolette Feststoff wird in 22 ml Heptan zum Rückfluss erhitzt. Man dekantiert von ungelösten Anteilen ab, erhitzt die Lösung nochmals zum Rückfluss und kühlt dann langsam auf 0°C ab. Das kristallisierte Produkt wird abfiltriert, portionenweise mit 10 ml eiskaltem Heptan gewaschen und 18 Std. bei 50°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa getrocknet. Man erhält 3,32 g orange Kristalle 1-(1,3,3-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-pentan-2,4-dion:



UV/VIS (NMP):  $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 34060 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 6:** 257 mg 1-(1,3,3-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-pentan-2,4-dion gemäss Beispiel 5 werden in 2 ml Methanol suspendiert und 15 Minuten bei 23°C mit 54 mg Natriummethanolat verrührt. Es wird eine Lösung von 117 mg Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat, gelöst in 1 ml Methanol, zugegeben und weitere 3 Stunden bei

5 Raumtemperatur nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, zweimal mit je 1 ml Methanol gewaschen und anschliessend bei 20°C/20 Pa getrocknet. Man erhält 266 mg Bis-(1-(1,3,3-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-pentan-2,4-dionato)-cobalt(II) als orangebraunes Pulver:



10 UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 394$ ;  $\epsilon = 64286 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 7:** In einem 250 ml Mehrhalskolben, versehen mit Magnetührer, Thermometer, Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung, werden 9,15 g 2-

Aminobenzthiazol in 100 ml Toluol vorgelegt und die weisse Suspension auf 80°C Innentemperatur erwärmt. Zur klaren, gelben Lösung werden innerhalb von 30 Min.

15 8,45 g Dimethylsulfat getropft und die dicke weisse Suspension 1 Std. bei derselben Temperatur rühren gelassen. Danach wird auf 23°C abgekühlt, filtriert und der Rückstand portionenweise mit 50 ml Toluol gewaschen. Der Filterkuchen wird in 60 ml Wasser gelöst, dann mit 13 ml gesättigter Kaliumhydroxidlösung versetzt und die sich bildende Suspension 18 Std. bei 23°C gerührt. Anschliessend

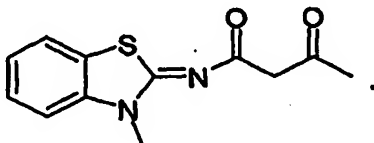
20 wird filtriert, portionenweise mit 75 ml Wasser gewaschen und 18 Std. bei 50°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 8,74 g 3-Methyl-3.H.-benzthiazol-2-ylidenamin als weisse Kristalle.

**Beispiel 8:** 2,00 g 3-Methyl-3.H.-benzthiazol-2-ylidenamin gemäss Beispiel 7 und 1,59 g Acetessigsäureethylester werden in einem 25 ml Mehrhalskolben, versehen

25 mit Magnetührer, Thermometer, Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung vorgelegt und 45 Min. auf Rückfluss gerührt. Die klare Lösung wird anschliessend



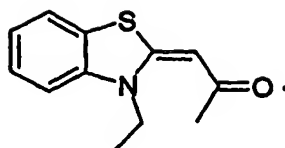
auf 23°C abgekühlt, wobei das Reaktionsgemisch erstarrt. Das Produkt wird anschliessend mittels Flashchromatographie mit Hexan/Ethylacetat 1 : 1 als Laufmittel gereinigt. Man erhält 0,75 g weisse Kristalle N-(3-Methyl-3.H.-benzthiazol-2-yliden)-3-oxo-butynamid:



UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 317 nm,  $\epsilon$  = 18040 l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

**Beispiel 9:** In einem 350 ml Mehrhalsgefäss, versehen mit Ankerrührer, Thermometer, Tropfrichter, Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung, werden 19,7 g 2-Methylbenzthiazol vorgelegt und auf 125°C Innentemperatur erwärmt.

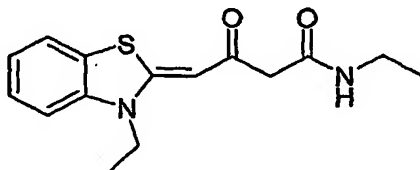
- 10 Anschliessend werden innerhalb von 20 Min. 22,38 g Diethylsulfat zugetropft und die viskose Lösung 2 Std. bei derselben Temperatur gerührt. Anschliessend wird auf 23°C abgekühlt und das gebildete Salz in 150 ml Pyridin gelöst. Die dunkelviolette Lösung wird mit einem Eisbad auf 2°C abgekühlt und innerhalb von 30 Min mit einer Spritze 19,3 g Acetylchlorid zugetropft. Anschliessend wird noch
- 15 15 Min. unter Eiskühlung nachgerührt, dann mit einem Ölbad 10 Min. auf 100°C Innentemperatur erwärmt. Das braune Reaktionsgemisch wird anschliessend auf 23°C abgekühlt und das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa abdestilliert. Der schwarze Harz wird anschliessend mit 500 ml Wasser und 500 ml Ethylacetat gelöst und die wässrige Phase zwei Mal je mit je 250 ml Ethylacetat extrahiert. Die
- 20 vereinigten organischen Phasen werden mit 500 ml Wasser dann mit 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa abdestilliert. Man erhält 20,3 g eines rotbraunen Öles, welches mit 700 ml Heptan auf Rückfluss erhitzt wird. Man dekantiert von ungelösten Anteilen ab, erhitzt die Lösung nochmals auf Rückfluss
- 25 und kühlt dann langsam auf 0°C ab. Das kristallisierte Produkt wird abfiltriert, portionenweise mit 300 ml eiskaltem Heptan gewaschen und 18 Std. bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 10,07 g leicht gelber Kristalle 1-(3-Ethyl-3.H.-benzthiazol-2-yliden)-propan-2-on:



UV/VIS (NMP):  $\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 39100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 10:** In einem ausgeheizten 500 ml Mehrhalskolben, versehen mit Magnet-  
rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffüberleitung, werden in 100 ml abs.

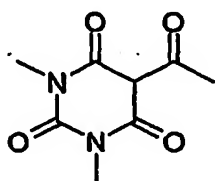
- 5 THF 13,68 mMol Lithiumdiisopropylamid nach an sich bekanntem Verfahren her-  
gestellt. Die Lösung wird auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, 80 ml abs. Diethylether zugegeben  
und anschliessend innerhalb von 1 Std. eine Lösung von 3,0 g 1-(3-Ethyl-3.H.-  
benzthiazol-2-yliden)-propan-2-on gemäss Beispiel 9 in 35 ml abs. THF und 20 ml  
abs. Diethylether zugetropft. Die entstandene orange Lösung wird 1 Std. bei  $-70^{\circ}\text{C}$   
10 gerührt und anschliessend innerhalb von 1,5 Std. eine Lösung von 1,07 ml  
Ethylisocyanat in 14 ml Diethylether bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Danach wird 30 Min.  
nachgerührt und dann die Lösung innerhalb von 15 Min. auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die  
klare, orange Lösung wird mit 70 ml gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung  
hydrolisiert und zwei Mal mit 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten  
15 organischen Phasen werden zwei Mal mit 140 ml gesättigter  
Ammoniumchloridlösung und ein Mal mit 100 ml gesättigter wässriger  
Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und  
das Lösungsmittel bei  $50^{\circ}\text{C} / 2,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  abdestilliert. Man erhält 4,32 g eines  
orangenen Harzes, welches mittels Flashchromatographie mit Ethylacetat als  
20 Laufmittel gereinigt wird. Dabei wird das Diaddukt 1,3-Diethyl-1-[4-(3-ethyl-3.H.-  
benzthiazol-2-yliden)-3-oxo-butyryl]-harnstoff (1,29 g) eluiert. Anschliessend wird  
mit Ethanol das gewünschte Produkt eluiert. Man erhält 1,42 g leicht gelbe Kristalle  
.N.-Ethyl-4-(3-ethyl-3.H.-benzthiazol-2-yliden)-3-oxo-butyramid:



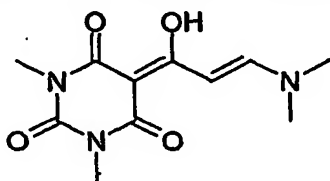
- 25 UV/VIS (NMP):  $\lambda_{\max} = 359 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 39800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 11:** Eine Mischung aus 15,6 g N,N'-Dimethylbarbitursäure, 50 ml Essigsäureanhydrid und 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure wird 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach abkühlen auf 23°C wird mittels an sich bekannter Methoden der Kristallisationsbeginn gefördert, dann 18 Std. stehengelassen. Das

- 5 ausgefallene Produkt wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und bei 40°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa getrocknet. Man erhält 10,2 g farblose Kristalle 5-Acetyl-1,3-dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion:



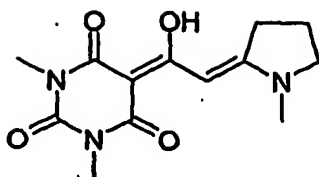
- Beispiel 12:** Zu einer Suspension aus 1,98 g 5-Acetyl-1,3-dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion gemäss Beispiel 11 in 40 ml tert-Butylmethylether werden 1,48 g N,N-Dimethyl-formamiddimethylacetal gegeben und 16 Stunden bei 23°C gerührt. Der gebildete Feststoff wird abgesaugt und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus 60 ml heissem Ethanol umkristallisiert, nach fertiger Kristallisation abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und bei
- 15 40°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa getrocknet. Man erhält 1,87 g hellgelbe Nadeln 5-(3-Dimethylamino-1-hydroxy-allylidene)-1,3-dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion:



UV/VIS (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\max} = 377 \text{ nm}$  ;  $\epsilon = 64515 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- Beispiel 13:** Zu einer Suspension von 1,98 g 5-Acetyl-1,3-dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion gemäss Beispiel 11 in 40 ml tert-Butylmethylether werden 1,89 g N-Methyl-2-pyrrolidon-dimethylacetal gegeben und 16 Stunden bei 23°C gerührt. Die Suspension wird absetzen gelassen und die flüssige Phase abdekantiert. Der Rückstand wird mit 40 ml Ethanol verrührt, der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 40°C /  $2,5 \cdot 10^3$  Pa getrocknet. Man erhält 0,92 g leicht
- 25 grüngelbe Kristalle 5-[1-Hydroxy-2-(1-methyl-pyrrolidin-2-yliden)-ethyliden]-1,3-

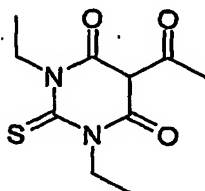
dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion:



UV/VIS (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} = 371 \text{ nm}$  ;  $\epsilon = 69192 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

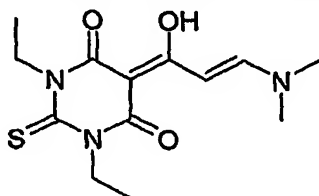
**Beispiel 14:** Eine Mischung aus 11 g N,N'-Diethylthiobarbitursäure, 30 ml

- 5 Essigsäureanhydrid und 540 mg Schwefelsäure wird 15 Minuten auf 100°C erhitzt. Unter Eiskühlung werden langsam 18 ml Ethanol zugetropft, dann wird 10 Minuten bei 23°C nachgerührt. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa eingedampft. Das Produkt wird nochmals in 60 ml Toluol gelöst, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel
- 10 erneut bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa eingedampft und das Produkt bei 25°C/20 Pa von Toluolresten befreit. Man erhält 11,4 g hellgelbes, festes 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-thioxo-dihydro-pyrimidin-4,6-dion:



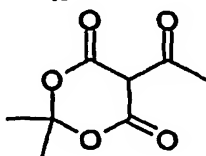
**Beispiel 15:** Zu einer Lösung von 970 mg 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-thioxo-dihydro-

- 15 pyrimidin-4,6-dion gemäss Beispiel 14 in 10 ml tert-Butylmethylether werden 0,7 ml N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal gegeben und 16 Stunden bei 23°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit tert.-Butylmethylether gewaschen und bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 1,1 g hellgelbe Kristalle 5-(3-Dimethyl-amino-1-hydroxy-allyliden)-1,3-diethyl-2-thioxo-dihydro-pyrimidin-4,6-dion:

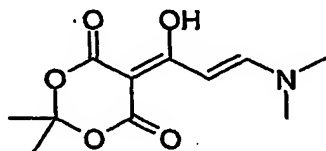


UV/VIS (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} = 399 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 69795 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 16:** 4,32 g Meldrumsäure werden in 60 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit 4,4 g Pyridin versetzt. Es wird 10 Minuten verrührt und anschliessend langsam 2,36 g Acetylchlorid zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 0°C und 16 Stunden bei 23°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 50 ml 10%iger wässriger Zitronensäure gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa eingedampft. Man erhält 4,87 g gelbes, festes 5-Acetyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxinan-4,6-dion:

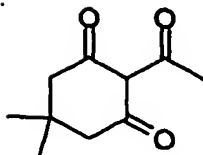


**Beispiel 17:** Zu einer Suspension aus 1,86 g 5-Acetyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxinan-4,6-dion gemäss Beispiel 16 in 30 ml tert-Butylmethylether werden 1,43 g Dimethylformamid dimethylacetal gegeben, die Mischung 6 Stunden bei 23°C verrührt und danach noch weitere 60 Stunden im Kühlschrank stehengelassen. Der gebildete Feststoff wird abgesaugt und zweimal mit je 10 ml tert-Butylmethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat : Heptan (4 : 1) gereinigt. Man erhält 1,34 g hellgelbe, festes 5-(3-Dimethylamino-1-hydroxy-allyliden)-2,2-dimethyl-1,3-dioxinan-4,6-dion:



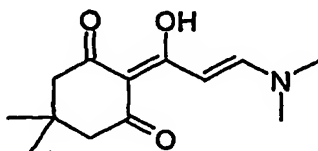
UV/VIS (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} = 363$ ;  $\epsilon = 65311 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 18:** Eine Mischung aus 3,09 g Dimedon, 4 g Essigsäure und 11 g Polyphosphorsäure wird 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlung auf 23°C werden 40 g Eis und 40 ml Wasser zugegeben und der gebildete gummiartige Produkt mit einem Glasstab bearbeitet, bis die Kristallisation eintritt. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 2,51 g hellgelbes, festes 2-Acetyl-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion:



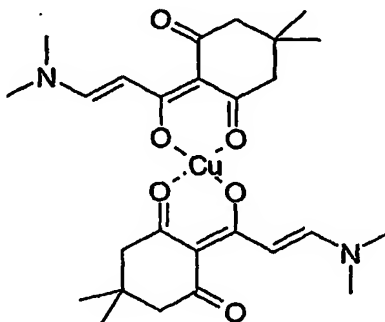
**Beispiel 19:** Zu einer Lösung von 2,34 g 2-Acetyl-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion gemäss Beispiel 18 in 26 ml tert.-Butylmethylether werden 1,92 g Dimethylformamiddimethylacetal zugegeben und 16 Stunden bei 23°C verrührt. Der gebildete

- 5 Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 5 ml tert.-Butylmethylether gewaschen und bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 1,44 g hellgelbes, pulvriges 2-(3-Dimethylamino-1-hydroxy-allyliden)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion:



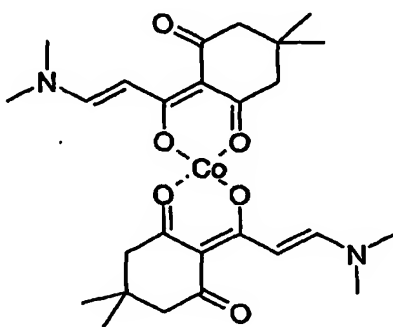
UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 373$  ;  $\epsilon = 56169 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- 10 **Beispiel 20:** 474 mg 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion gemäss Beispiel 19 werden in 5 ml Ethanol gelöst und 15 Minuten bei 23°C mit 108 mg Natriummethanolat verrührt. Es wird eine Lösung von 134 mg wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 1,5 ml Ethanol zugegeben und weitere 1½ Stunden bei 23°C nachgerührt. Die Reaktionslösung wird mit 30 ml Dichlormethan
- 15 verdünnt und mit 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa entfernt. Man erhält 495 mg grünbraunes, festes Bis-(2-(3-dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dionato)-kupfer(II):



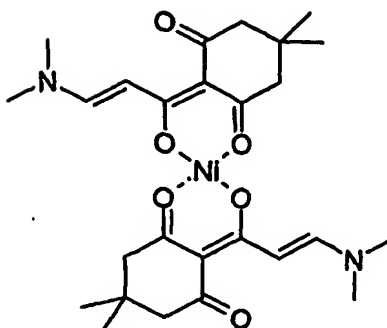
UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 370$ ;  $\epsilon = 75290 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- Beispiel 21:** 472 mg 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion  
gemäss Beispiel 19 werden in 10 ml Ethanol gelöst und 15 Minuten bei 23°C mit 2  
ml 1N Natronlauge verrührt. Es wird eine Lösung von 237 mg Cobalt(II)-chlorid-  
5 hexahydrat in 3 ml Ethanol zugegeben und weitere 18 Stunden bei 23°C  
nachgerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa entfernt, der Rückstand  
in 10 ml Dichlormethan aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und  
erneut das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa entfernt. Man erhält 580 mg Bis-(2-  
(3-dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dionato)-cobalt(II) als  
10 dunkelgrünen Feststoff:



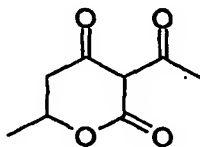
UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 371$ ;  $\epsilon = 60840 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- Beispiel 22:** 474 mg 2-(3-Dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion  
gemäss Beispiel 19 werden in 5 ml Ethanol gelöst und 15 Minuten bei 23°C mit  
15 108 mg Natriummethanolat verrührt. Es wird eine Lösung von 129 mg  
wasserfreiem Nickel(II)-chlorid in 1 ml Wasser zugegeben und weitere 2 Stunden  
bei 23°C nachgerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa entfernt, der  
Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet,  
filtriert und erneut das Lösungsmittel bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa entfernt. Man erhält 463  
20 mg grünes, festes Bis-(2-(3-dimethylamino-acryloyl)-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-  
dionato)-nickel(II):

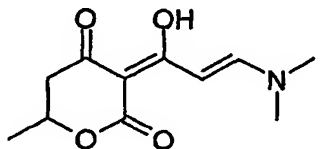


UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 373$ ;  $\epsilon = 69450 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- Beispiel 23:** Eine Mischung von 1,0 g 3-Acetyl-6-methyl-pyran-2,4-dion, 100 mg Palladium auf Kohle (5%ig) und 15 ml Essigsäure werden 24 Stunden bei 23°C und 10 bar Wasserstoffdruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, gut mit tert.-Butylmethylether gewaschen und die Lösung zur Trockene eingedampft. Man erhält 900 mg farbloses, festes 3-Acetyl-6-methyl-dihydro-pyran-2,4-dion:



- Beispiel 24:** Zu einer Suspension von 600 mg 3-Acetyl-6-methyl-dihydro-pyran-2,4-dion gemäss Beispiel 23 in 7 ml tert.-Butylmethylether werden 480 mg Dimethylformamiddimethylacetal gegeben, dann wird 4 Stunden bei 23°C gerührt und weitere 60 Stunden bei 23°C stehengelassen. Der gebildete Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 1 ml tert.-Butylmethylether gewaschen und bei 40°C/2,5 · 10<sup>3</sup> Pa getrocknet. Man erhält 542 mg 3-(3-Dimethylamino-1-hydroxyallyliden)-6-methyl-dihydro-pyran-2,4-dion als beiges Pulver:



UV/VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max} = 368$ ;  $\epsilon = 59850 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 25:** 1,0 g der Verbindung gemäss Beispiel 2 werden in 99 g 2,2,3,3-



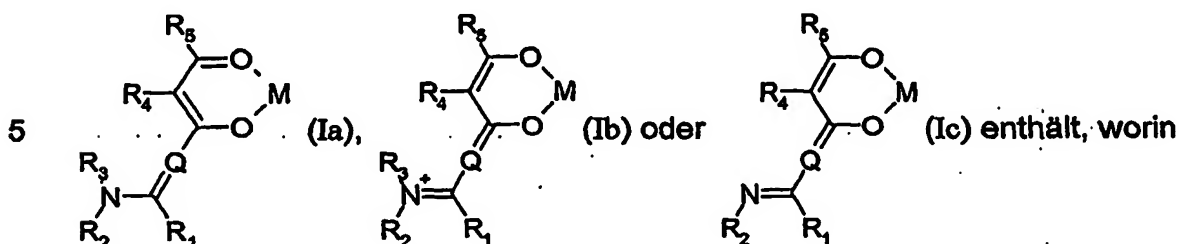
Tetrafluor-1-propanol gelöst und über einen 0,2 mm Teflonfilter filtriert. Die Farbstofflösung wird anschliessend mittels Schleuderbeschichtung bei 200 U/min auf eine 1,2 mm dicke, plane Polycarbonatplatte (Durchmesser 120 mm) aufgetragen. Bei 1000 U/min wird der Überschuss der Lösung abgeschleudert und eine gleichmässige Feststoffschiicht entsteht. Nach dem Trocknen hat die Feststoffschiicht eine Absorption von 0,63 bei 360 nm. Mittels eines optischen Messsystems (ETA-RT™, STEAG ETA-Optik) werden eine Schichtdicke von 36,7 nm und bei 405 nm ein Brechungsindex  $n$  von 2,16 und ein Extinktionskoeffizient  $k$  von 0,137 ermittelt. Abbildung 1 zeigt den Brechungsindex  $n$  als Funktion der Wellenlänge. Abbildung 2 zeigt das Extinktionskoeffizient  $k$  als Funktion der Wellenlänge.

Beispiel 26: Auf eine 1,1 mm dick gerillte Polycarbonatscheibe (Durchmesser 120 mm, Rillenabstand 320 nm, Rillentiefe 80 nm, Rillenbreite 160 nm) wird in einer Vakuumbeschichtungsapparatur (Twister™, Balzers Unaxis) eine 50 nm dicke Reflexionsschiicht aus Silber aufgebracht. 1,0 Gew.-% der Verbindung gemäss Beispiel 2 werden in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol gelöst und über einen 0,2  $\mu$ m Teflonfilter filtriert. Die Farbstofflösung wird anschliessend nach dem Schleuderbeschichtungsverfahren bei 250 U/min über den Reflexionsschiicht aufgetragen. Bei 1800 U/min wird der Überschuss der Lösung abgeschleudert und eine gleichmässige Feststoffschiicht entsteht. Nach dem Trocknen (20 Min / 70°C) hat die Feststoffschiicht eine Absorption von 0,48 bei 360 nm. Danach wird ein UV-vernetzbares Photopolymer (SD-347™, Dainippon Ink) in einer Dicke von etwa 10  $\mu$ m mittels Aufschleudern aufgetragen und mit UV-Licht vernetzt. Mit einer GaN Laserdiode (Nichia) der Wellenlänge 404 nm mit einer Leistung von 5,5 mW und einer linearen Geschwindigkeit von 5 m/s wird in die aktive Schicht geschrieben. Dies bewirkt an den bestrahlten Stellen eine starke Verminderung der Reflektivität.

Beispiele 27–42: Analog zu Beispiel 26 werden die Verbindungen gemäss den Beispielen 1, 3, 4, 5, 8, 6, 10, 12, 13, 15, 17, 19, 20, 21, 22 und 24 verwendet.

**Patentansprüche:**

1. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine reflektierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



M Wasserstoff oder bevorzugt ein Übergangsmetall ist, welches zusätzlich mit einem oder mehreren weiteren Liganden koordiniert sein kann und/oder gegebenenfalls zum Ausgleich einer überschüssigen Ladung mit einem oder mehreren weiteren Ionen innerhalb oder ausserhalb der Koordinationssphäre eine elektrostatische Wechselwirkung haben kann, jedoch M in Formel (Ib) oder (Ic) nicht Wasserstoff,

10

Q für C-H, N oder C-R<sub>6</sub> steht, wobei die Stereochemie der C=Q Doppelbindung sowohl E als auch Z sein kann,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, OR<sub>7</sub>, SR<sub>7</sub>, NHR<sub>7</sub>, NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>Aralkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>Heteroaralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl oder C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>Heteroaryl,

15

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>Aralkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>Heteroaralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl oder C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>Heteroaryl,

R<sub>4</sub> Cyano, COR<sub>9</sub>, COOR<sub>7</sub>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sub>7</sub>, CONR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-enyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalk-1-enyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-ynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>Heterocycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>Heterocycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl oder C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>Heteroaryl,

20

$R_5$  Cyano,  $COR_7$ ,  $COOR_7$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_7$ ,  $CONR_7R_8$ ,  $OR_7$ ,  $SR_7$ ,  $NHR_9$ ,  $NR_8R_9$ ,  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_6-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$ ,

$R_8$  und  $R_7$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{12}Alkyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkenyl$ ,  $C_2-C_{12}Alkynyl$ ,

- 5  $C_3-C_{12}Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_{12}Cycloalkenyl$ ,  $C_7-C_{12}Aralkyl$ ,  $C_6-C_{11}Heteroaralkyl$ ,  $C_6-C_{10}Aryl$  oder  $C_4-C_9Heteroaryl$  bedeuten,

wobei  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_6$ ,  $R_2$  und  $R_3$ ,  $R_2$  und  $R_7$ ,  $R_3$  und  $R_6$ ,  $R_4$  und  $R_6$ ,  $R_4$  und  $R_8$ ,  $R_4$  und  $R_7$  und/oder  $R_7$  und  $R_8$  paarweise so miteinander gebunden sein können, dass 1, 2, 3 oder 4 carbozyklische oder N, O und/oder S-heterozyklische

- 10 Ringe gebildet werden, wobei jeder davon, gegebenenfalls unabhängig von den anderen, gegebenenfalls mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring, und/oder mehrere N, O und/oder S-heterozyklische Ringe miteinander kondensiert sein können, und

jedes N in einem N-heterozyklischen Ring unsubstituiert oder durch  $R_9$  substituiert

- 15 sein kann; jedes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl (je gegebenenfalls als Teil nicht aromatischer Ringe), Cycloalkyl oder Cycloalkylen, und gegebenenfalls mehrere Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl und/oder Cycloalkylen unabhängig voneinander, unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch  $R_{10}$  substituiert sein kann; und jedes Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Arylen, Heteroarylen oder Aralkylen, oder gegebenenfalls  
20 mehrere Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Arylen, Heteroarylen und/oder Aralkylen unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch  $R_{11}$  ein- oder mehrfach substituiert sein kann; wobei

$R_9$  für  $R_7$ ,  $COR_7$ ,  $COOR_7$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR_7$  oder  $CONR_7R_8$ ;

$R_{10}$  für Halogen, OH,  $NH_2$ ,  $NHR_{12}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $NHNH_2$ ,  $NHNHR_{12}$ ,  $NHNR_{12}R_{13}$ ,  
25  $NR_{14}NH_2$ ,  $NR_{14}NHR_{12}$ ,  $NR_{14}NR_{12}R_{13}$ ,  $NHOH$ ,  $NHOR_{12}$ ,  $NR_{14}OH$ ,  $NR_{14}OR_{12}$ ,  $O-R_{12}$ ,  $O-CO-R_{12}$ ,  $S-R_{12}$ ,  $CO-R_{12}$ , Oxo, Thiono,  $=N-R_{12}$ ,  $=N-OH$ ,  $=N-O^+$ ,  $=N-OR_{12}$ ,  $=N-NH_2$ ,  $=N-NHR_{12}$ ,  $=N-NR_{12}R_{13}$ , CN, COOH,  $CONH_2$ ,  $COOR_{12}$ ,  $CONHR_{12}$ ,  $CONR_{12}R_{13}$ ,  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR_{12}$ ,  $SO_2NR_{12}R_{13}$ ,  $SO_2R_{12}$ ,  $SO_3R_{12}$  oder  $PO(OR_{12})(OR_{13})$  steht;

R<sub>11</sub> für Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, NH<sub>2</sub>, SH, OH, CHO, R<sub>15</sub>, OR<sub>15</sub>, SR<sub>15</sub>, C(R<sub>16</sub>)=CR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>, O-CO-R<sub>19</sub>, NHR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sub>19</sub>, CONR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sub>19</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>, COOH, COOR<sub>19</sub>, OCOOR<sub>19</sub>, NHCOR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>COR<sub>21</sub>, NHCOOR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>COOR<sub>21</sub>, P(=O)OR<sub>19</sub>OR<sub>21</sub>, P(=O)R<sub>19</sub>OR<sub>21</sub>, P(=O)R<sub>19</sub>R<sub>21</sub> oder

- 5 unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>10</sub> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyloxy steht;

- 10 R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>Aralkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>Heteroaralkyl stehen; oder

R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder

- 15 Morpholin stehen;

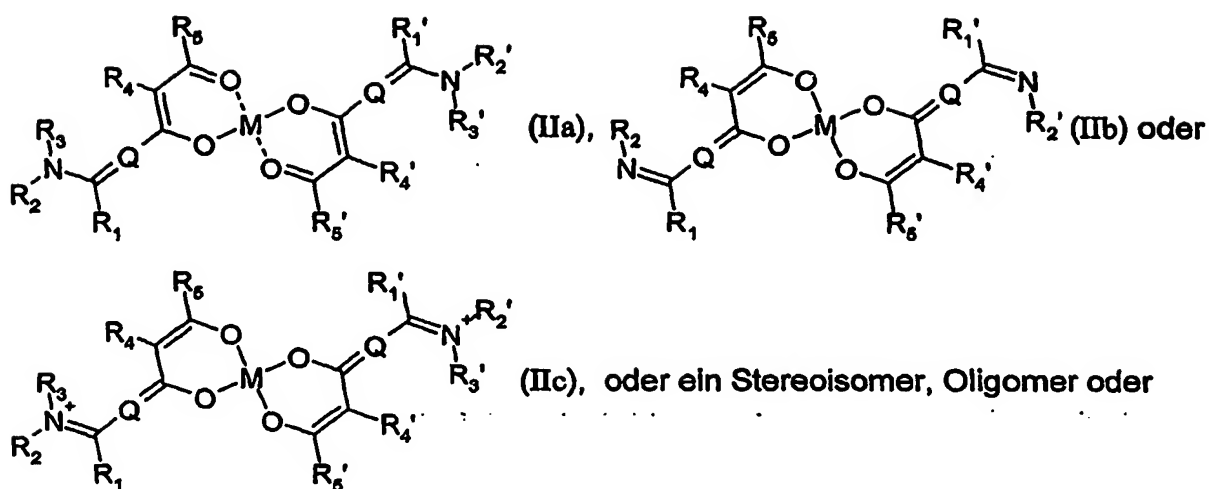
R<sub>15</sub> für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>22</sub> substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>Aralkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>Heteroaralkyl steht;

- 20 R<sub>16</sub> für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R<sub>10</sub> und/oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>Aralkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>Heteroaralkyl steht;

R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander für NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sub>19</sub>, CONR<sub>19</sub>R<sub>20</sub> oder COOR<sub>20</sub> stehen;

$R_{19}$ ,  $R_{20}$  und  $R_{21}$  unabhängig voneinander für  $R_{15}$  oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy oder  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkenyl stehen; oder

- 5  $R_{19}$  und  $R_{20}$  zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit  $C_1$ - $C_4$ Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten  $R_{22}$  substituiertes Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin; und
- 10  $R_{22}$  für Halogen,  $NO_2$ ,  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR_{12}$ ,  $SO_2NR_{12}R_{13}$  oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten  $R_{10}$  substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio,  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkylthio,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy oder  $C_3$ - $C_{12}$ Cycloalkoxy stehen.
- 15 2. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, worin M für Al, Au, Bi, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Hf, In, Ir, Mn, Mo, Nb, Ni, Fe, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn oder Zr, bevorzugt für Co, Cu oder Ni, besonders bevorzugt für Co(II), Cu(II) oder Ni(II) steht.
- 20 3. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1 oder 2, worin Q für C-H oder N steht,  $dR_9$   $R_7$  ist, und/oder gegebenenfalls ein carbozyklischer oder N, O und/oder S-heterozyklischer, nicht aromatischer Ring 3- bis 12-gliedrig, bevorzugt 5- oder 6-gliedrig ist.
4. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, worin  $R_4$  und  $R_5$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.
- 25 5. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine reflektierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel

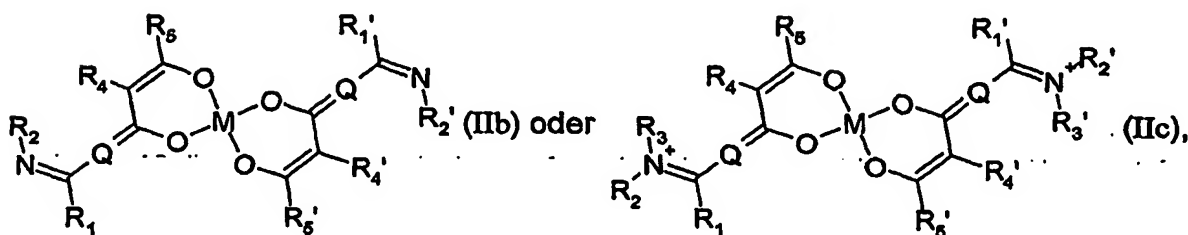
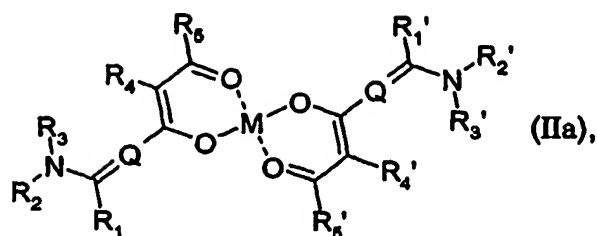


Tautomer davon enthält, und  $R_1'$  unabhängig von  $R_1$  die gleiche Definition wie  $R_1$ ,  $R_2'$  unabhängig von  $R_2$  die gleiche Definition wie  $R_2$ ,  $R_3'$  unabhängig von  $R_3$  die gleiche Definition wie  $R_3$ ,  $R_4'$  unabhängig von  $R_4$  die gleiche Definition wie  $R_4$ , und  $R_5'$  unabhängig von  $R_5$  die gleiche Definition wie  $R_5$  haben, wobei  $R_1'$  und  $R_1$ ,  $R_2'$  und  $R_2$ ,  $R_3'$  und  $R_3$ ,  $R_4'$  und  $R_4$  sowie  $R_5'$  und  $R_5$  jeweils identisch oder unterschiedlich sein können und gegebenenfalls ein Rest  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$  oder  $R_5'$  mit einem Rest  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  oder  $R_5$  über eine Direktbindung gebunden sein kann, und wobei  $Q$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  so definiert sind, wie in Anspruch 1.

6. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin die Aufzeichnungsschicht mindestens zwei Verbindungen der Formel EL/2-22925/P2, (Ib) oder (Ic), mindestens zwei Verbindungen der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc), oder sowohl mindestens eine Verbindung der Formel EL/2-22925/P2, (Ib), (Ic), (IIa), (IIb) oder (IIc), worin  $M$  ein Übergangsmetall ist, als auch eine Verbindung der Formel EL/2-22925/P2, worin  $M$  Wasserstoff ist, enthält.

7. Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch gekennzeichnet, dass die Daten auf einem optischen Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bei einer Wellenlänge von 300 bis 500 nm aufgezeichnet oder wiedergegeben werden.

8. Chelat der Formel



oder Stereoisomer, Oligomer oder Tautomer davon, und  $R_1'$  unabhängig von  $R_1$  die gleiche Definition wie  $R_1$ ,  $R_2'$  unabhängig von  $R_2$  die gleiche Definition wie  $R_2$ ,  $R_3'$  unabhängig von  $R_3$  die gleiche Definition wie  $R_3$ ,  $R_4'$  unabhängig von  $R_4$  die gleiche Definition wie  $R_4$ , und  $R_5'$  unabhängig von  $R_5$  die gleiche Definition wie  $R_5$  haben, wobei  $R_1'$  und  $R_1$ ,  $R_2'$  und  $R_2$ ,  $R_3'$  und  $R_3$ ,  $R_4'$  und  $R_4$  sowie  $R_5'$  und  $R_5$  jeweils identisch oder unterschiedlich sein können und gegebenenfalls ein Rest  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$  oder  $R_5'$  mit einem Rest  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  oder  $R_5$  über eine Direktbindung gebunden sein kann, und wobei Q,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  so definiert sind, wie in Anspruch 1.

9. Verfahren zur Herstellung eines Chelats der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine Verbindung der Formel (Ia), (Ib), (Ic) gemäss Anspruch 1, 2, 3 oder 4 oder eine Verbindung der Formel (IIa) gemäss Anspruch 5, worin M gleich Wasserstoff ist, in einer hydrophilen, O-haltigen Flüssigkeit mit einer Base deprotoniert;
- (b) ein nicht inertes Salz eines Übergangsmetall M zugibt;
- (c) gegebenenfalls zusätzliche Liganden in 1,0 bis 1,5-facher stöchiometrischer Menge zugibt;
- (d) gegebenenfalls eine andere Flüssigkeit zugibt, welche mit der O-haltigen Flüssigkeit mischbar ist, so dass das Chelat der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc)

ausfällt; und

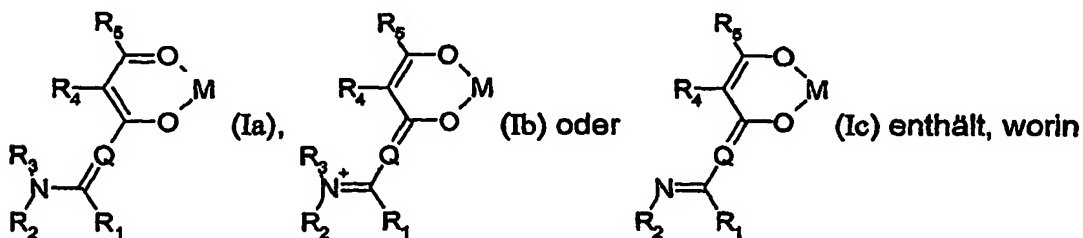
(e) das Chelat der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) isoliert wird.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue optische Aufzeichnungsmedien, welche bestimmte, teilweise neue Diketonenamine oder deren Metalchelate enthalten und eine ausgezeichnete Aufnahme- und Wiedergabequalität insbesondere bei einer

- 5 Wellenlänge von 350-500 nm aufweisen. Die Erfindung betrifft daher ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine reflektierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



- 10 M Wasserstoff oder bevorzugt ein Übergangsmetall ist, welches zusätzlich mit einem oder mehreren weiteren Liganden koordiniert sein kann und/oder gegebenenfalls zum Ausgleich einer überschüssigen Ladung mit einem oder mehreren weiteren Ionen innerhalb oder ausserhalb der Koordinationssphäre eine elektrostatische Wechselwirkung haben kann, jedoch M in Formel (Ib) oder (Ic)
- 15 nicht Wasserstoff,

Q für C-H, N oder C-R<sub>6</sub> steht, wobei die Stereochemie der C=Q Doppelbindung sowohl E als auch Z sein kann. Für die genauen Definitionen von R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> sei auf die Beschreibung verwiesen.

- Beansprucht sind auch die neuen Verbindungen, insbesondere Chelate der Formel
- 20 (IIa), (IIb) und (IIc), sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

(Abb. 1)

Abb. 1

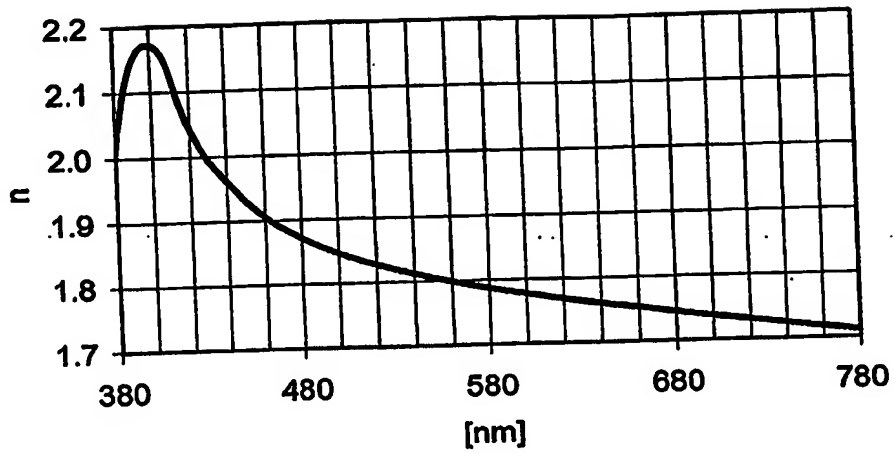
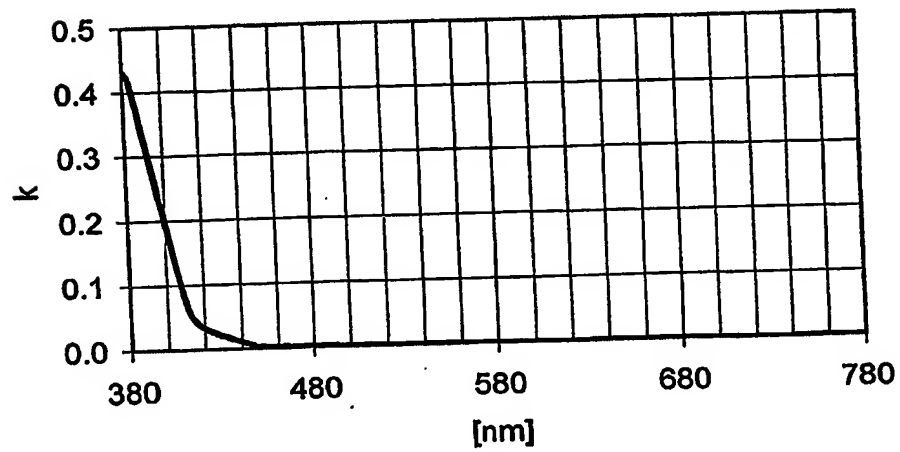


Abb. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**